

Luminoivat volframikompleksiyhdisteet

Otto Rouhio
Pro Gradu -tutkielma
Epäorgaaninen materiaalikemia
Kemian laitos
Turun yliopisto
Joulukuu 2021

Turun yliopiston laatu järjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu

Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä

TURUN YLIOPISTO

Kemian laitos

ROUHIO OTTO: Luminoivat volframikompleksiyhdisteet

Pro Gradu -tutkielma, 33 s, 23 liitettä.

Joulukuu 2021

Volframin metalliorgaanisten kompleksiyhdisteiden on havaittu emittoivan valoa yhdisteen virittyneen tilan purkautuessa. Yhdisteiden luminesenssiin vaikuttaa muun muassa metalliin koordinoituneet orgaaniset ryhmät eli ligandit.

Luminoivia metalliorgaanisia kompleksiyhdisteitä on ennestään valmistettu käyttäen muun muassa alumiinia, iridiumia, osmiumia tai platinaa. Näistä metalleista valmistettuja kompleksiyhdisteitä on tutkittu esimerkiksi seostusaineina OLEDien valmistamisessa. Fluoresoivien alumiiniyhdisteiden heikkoutena on niiden pieni emissio, koska valoa emittoituu vain virittyneen singlettitilan purkautuessa.

Ir(III), Os(II) ja Pt(II) muodostavat fosforoivia metalliorgaanisia yhdisteitä. Fosforesenssin etu fluoresenssiin nähden on se, että sekä singletti- että triplettilojen viritykset voivat purkautua säteillen, jolloin emittoituu enemmän valoa. Iridium, osmium ja platina ovat kuitenkin harvinaisia ja kalliita metalleja, minkä vuoksi tutkimus on laajentunut myös muihin halvempiin ja helpommin saatavilla oleviin metalleihin. Eräs tällainen metalli on volframi.

Aikaisemmin tutkittujen volframi(VI)kompleksiyhdisteiden luminesenssin mekanismina on toiminut joko fosforesenssi tai termisesti aktivoitu viivästynyt fluoresenssi (TADF). Luminesenssin mekanismiin vaikuttaa muun muassa metalliin koordinoituneen ligandin rakenne ja singlettitilan S_1 ja triplettilitilan T_1 energiaero. Pienempi energiaero näiden tilojen välillä lisää yhdisteen taipumusta emittoida valoa fosforesenssin ja TADF:n kautta, ja ligandin rakenteella kompleksiyhdisteestä voidaan tehdä joko fosforesenssinen tai TADF-yhdiste.

Tämän tutkimuksen tarkoituksena on valmistaa erilaisia metalliorgaanisia volframikompleksiyhdisteitä, käyttäen amino- ja iminobisfenoleita metalliin koordinoituvina ligandeina, ja mitata valmistettujen yhdisteiden emissiospektrit.

Sisällysluettelo

1 Johdanto.....	1
1.1 Luminesenssi	3
1.2 Luminoivat metallikompleksit.....	7
1.2.1 Fluoresenssia emittoivat yhdisteet	7
1.2.2 Fosforesenssia emittoivat yhdisteet	8
1.2.3 TADF:ia emittoivat yhdisteet	9
1.3 Volframi.....	11
1.3.1 Volframikompleksien luminesenssi	12
1.3.2 Fotokatalyysi	14
1.4 Tutkimuksen tarkoitus	15
2 Tulokset ja niiden tarkastelu	15
2.1 Ligandisynteetit.....	15
2.2 Kompleksisynteetit	18
2.3 Yhdisteiden karakterisointi	19
2.4 Luminesenssimittaukset.....	23
3 Johtopäätökset.....	26
4 Materiaalit ja menetelmät	27
4.1 Lähtöaineet ja menetelmät.....	27
4.2 Synteetit.....	27
4.2.1 Ligandisynteetit.....	27
4.2.2 Kompleksisynteetit	29
5 Viitteet.....	30
6 Liitteet	34

Lyhennysluettelo

OLED	Orgaaninen valoa emittoiva diodi
Liq	(8-hydroksikinoliini)litium
Ppy	2-fenyylipyridiini
Acac	Asetyyliasetonaatti
TAPC	4,4'-sykloheksylideenibis[N,N-bis(4-metyylifenyyli)-bentseeniamiini]
HAT-CN	1,4,5,8,9,11-heksa-atsatrifenyleeniheksakarbonitriili
Bphen	Batofenantroliini
TmPyBP	1,3,5-tris(3-pyridyyli-3-fenyyli)bentseeni
TADF	Termisesti aktivoitunut viivästynyt fluoresenssi
TTA	Tripletti–tripletti annihilaatio
HCLT	Paikallisen virittyneen tilan ja varauksensiirtotilan hybridi
S ₁	Matalin virittynyt singlettitila
T ₁	Matalin virittynyt triplettitila
VR	Värähtelyrelaksaatio
ISC	Systeemien välinen siirtymä
RISC	Käänteinen systeemien välinen siirtymä
IC	Sisäinen konversio
NR	Säteilemätön relaksaatio
IQE	Sisäinen kvanttitehokkuus
EQE	Ulkoinen kvanttitehokkuus
Alq ₃	(8-hydroksikinoliini)alumiini

ΔE_{ST}	Singletti- ja triplettitilojen välinen energiaero
HOMO	Korkein miehitetty molekyyliorbitaali
LUMO	Alin miehittämätön molekyyliorbitaali
dipp	2,6-di-isopropyylifenyyli
mCP	1,3-bis(N-karbatsolyyli)bentseeni
redox(-reaktio)	Hapetus-pelkistys(reaktio)
TLC	Ohutlevykromatografia
NMR	Ydinmagneettinen resonanssi
IR	Infrapuna
UV/VIS	Ultravioletti–näkyvä valo
$WO_2(acac)_2$	Volframi(VI)diokso-bis(asetyyliasetonaatti)
WO_2Cl_2	Volframi(VI)dioksodikloridi
$W(eg_3)$	Volframi(VI)tris(etyleeniglykolaatti)

1 Johdanto

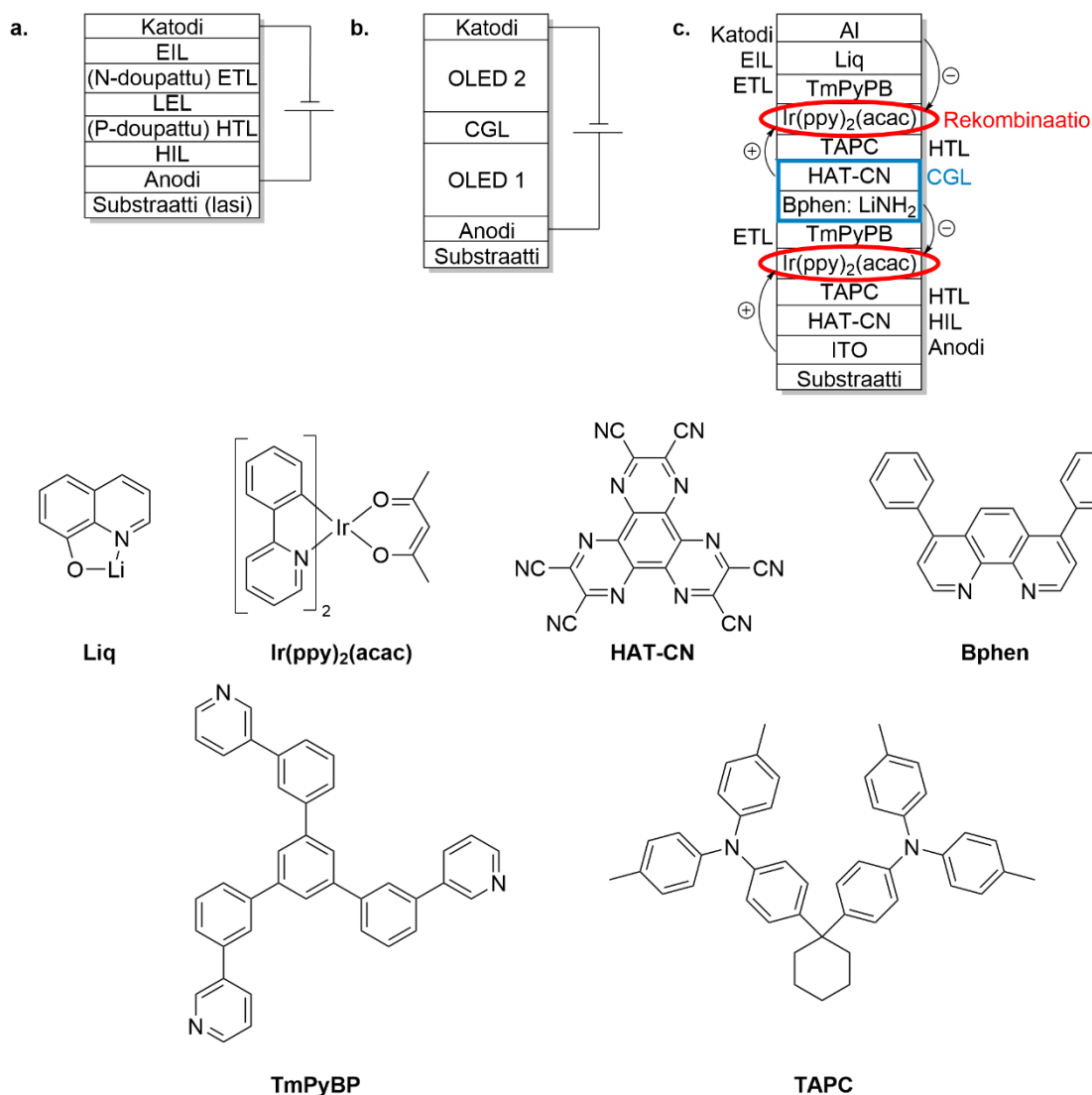
Valaisin- ja näyttötekniikan kehityksen myötä kolmannen sukupolven elektroluminesenssimateriaaleista on tullut kasvava tutkimuksen kohde. Nämä kolmannen sukupolven luminesenssimateriaalit emittoivat valoa termisesti aktivoidun viivästyneen fluoresenssin (thermally activated delayed fluorescence, TADF) muodossa ja niitä on tutkittu mahdollisina orgaanisten valoa emittoivien diodien (organic light-emitting diodes, OLED) materiaaleina¹.

Rakenteellisesti OLEDit koostuvat useista päällekkäin kasatuista ohutkalvosta, joita ympäröi anodi ja katodi. Näillä kalvoilla on kaikilla oma tehtävänsä OLEDin toiminnan kannalta, ja esimerkkejä erilaisten OLEDien rakenteista on esitetty kuvassa 1². OLEDien katodi koostuu usein jostain metallista, kuten alumiinista. Anodin pitää olla näkyvälle valolle läpinäkyvää, koska OLEDin emittoivan valon pitää päästä kulkemaan sen läpi. Tyypillisesti käytetty anodimateriaali OLEDeissä on indiumtinaoksidi (ITO).

Elektronien siirtokerroksen (electron injection layer, EIL) tehtävänä on tuoda elektroneita katodilta OLEDin ohutkalvorakenteeseen. Elektronien kuljetuskerroksen (electron transport layer, ETL) tehtävänä on kuljettaa nämä elektronit valoa emittoivalle kerrokselle (light emitting layer, LEL), joka sisältää OLEDin luminoivan materiaalin. Elektronin kuljetusta voidaan tehostaa n-tyyppin douppaamisella sekoittamalla kerrokseen esimerkiksi pieni määrä alkalimetalliyhdisteitä².

Elektroniaukkojen siirtokerroksen (hole injection layer, HIL) tarkoitus on siirtää elektroniaukkoja anodilta OLEDin ohutkalvoille. Aukkojen kuljetuskerros (hole transport layer, HTL) kuljettaa elektroniaukot valoa emittoivalle kerrokselle. Elektroneiden ja aukkojen rekombinaatio valoa emittoivalla kerroksella virittää OLEDin luminoivan yhdisteen ja virityksen purkautuessa energia vapautuu valona. Aukkojen kuljetusta HTL:ssä voidaan parantaa p-tyyppin douppaamisella, mikä voidaan toteuttaa sekoittamalla kerrokseen pieni määrä siirtymämetallioksideja, kuten molybdeeni- tai volframioksidia².

OLEDin rakenteessa voi joskus myös olla useampi kuin yksi valoa emittoiva kerros (kuva 1b). Tällaisissa tapauksissa valoa emittoivia kerroksia erottaa varauksen luontikerros (charge generation layer, CGL)². CGL:n tehtävä on siirtää elektroneita ja aukkoja sitä



Kuva 1. **a.** Perinteisen OLEDin rakenne, jossa on yksi valoa emittoiva kerros. **b.** Tandem-OLEDin rakenne yksinkertaistettuna². **c.** Erään valmistetun tandem-OLEDin rakenne yhdisteinen³. Elektronien ja aukkojen liikkuminen on merkattu kuvaan mustilla nuolilla. OLEDin valoa emittoivana yhdisteenä käytettiin Ir(ppy)₂(acac):a. Liq = (8-hydroksikinoliini)litium, ppy = 2-fenyyliipyridiini, acac = asetyyliasetonaatti, TAPC = 4,4'-sykloheksylideenibis[N,N-bis(4-metyylifenyyli)-bentseeniamiini, HAT-CN = 1,4,5,8,9,11-heksa-atsatrifenyleeniheksakarbonitriili, Bphen = batofenantroliini, TmPyPB = 1,3,5-tris(3-pyridyyli-3-fenyyli)bentseeni.

ympäröiville valoa emittoiville kerroksille, ja se koostuu periaatteessa samankaltaisista materiaaleista kuin OLEDin HIL- ja EIL-kerrokset. Tällaisia OLED rakenteita kutsutaan tandem-OLEDeiksi, ja yhden sellaisen rakenne on esitetty kuvassa 1c³. Kuvan OLEDissä CGL koostuu erillisistä HAT-CN ja Bphen:LiNH₂ kerroksista. HAT-CN on sama materiaali, jota on myös OLEDin HIL-kerroksessa, ja Bphen:LiNH₂ sisältää litiumia samoin kuin OLEDin EIL-kerros.

Ennen TADF-materiaaleja OLEDeissä on käytetty fluoresenssi- ja fosforesenssimateriaaleja, jotka tunnetaan ensimmäisen ja toisen sukupolven elektroluminesenssimateriaaleina⁴. Fluoresenssin heikkous on virityksen säteilemätön purkautuminen triplettiloilla, mikä aiheuttaa matalan tehokkuuden, ja fosforesenssin haitta on yhdisteissä tyypillisesti käytettyjen iridiumin, palladiumin ja platinan harvinaisuus ja korkea hinta^{5,6}. Fosforesenssi- ja TADF-pohjaisia OLEDejä on kuitenkin onnistuttu valmistamaan volframista, joka on edellä mainittuja metalleja paljon yleisempi ja hinnaltaan halvempi^{1,7}.

Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli valmistaa muutamia erilaisia volframi(VI)kompleksiyhdisteitä ja tutkia voidaanko niiden havaita emittoivan luminesenssia. Valmistetuissa kompleksiyhdisteissä volframiin on koordinoitunut kaksi happiatomia ja yksi nelihampainen aminobisfenolaatto- tai Schiff-emäsligandi. Luminesenssiemissiospektrit mitattiin komplekseille joko kiinteästä jauheesta tai niiden CHCl_3 -liuoksista.

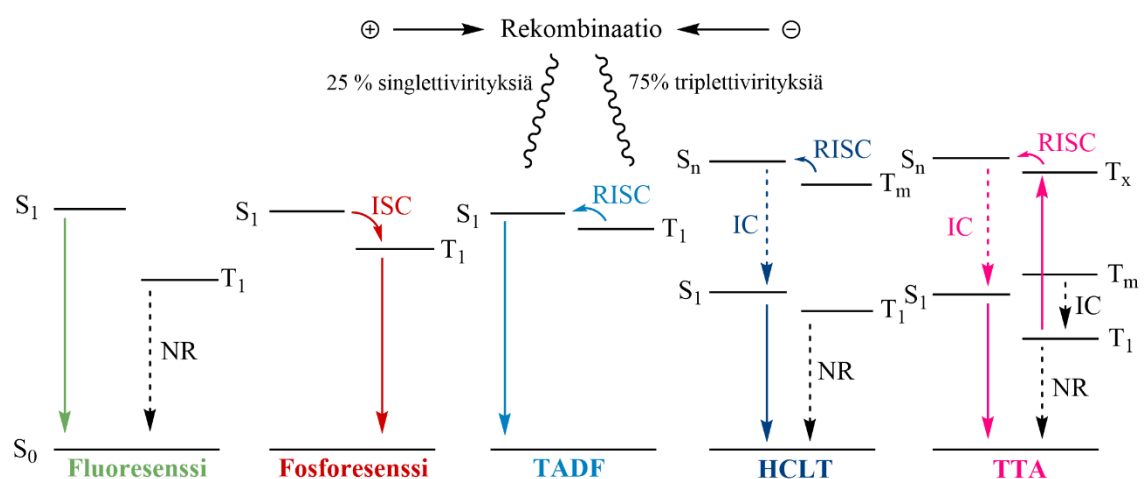
1.1 Luminesenssi

Luminesenssi on määritelmänsä mukaisesti ”spontaaninen emissio säteilyä elektronisesti varautuneesta hiukkasesta, materiaalista tai kappaleesta, jotka eivät ole lämpötasapainossa ympäristönsä kanssa”⁸. Luminesenssin eri tyypit lajitellaan usein emission tyypin perusteella. Näin ollen luminesenssia, jossa emittoidaan valoa, kutsutaan fotoluminesenssiksi⁹. Fotoluminesenssia, jossa viritys tapahtuu sähköenergian aiheuttamana kutsutaan elektroluminesenssiksi⁸.

Fotoluminesenssi voidaan emission mekanismin perusteella jakaa useisiin eri alalajeihin. Ensimmäinen jako voidaan tehdä sen perusteella, miltä virittyneeltä energiatilalta emittoitunut valo on peräisin. Singletti- ja triplettiemissiöt ovat yleisimpiä emissiotyyppejä, mutta myös harvinaisempia radikaalipohjaisia dublettiemittoijia on olemassa². Singlettiemissiotyyppejä ovat muun muassa perinteinen fluoresenssi, tripletti–tripletti annihilaatio (triplet–triplet annihilation, TTA), paikallisen virittyneen tilan ja varauksensiirtotilan hybridi (hybridized local and charge-transfer, HCLT) ja TADF, ja triplettiemissiotyyppejä ovat fosforesenssi ja pitkäkestoinen fosforesenssi.

Jako eri singletti- ja triplettiemissiotyyppien välillä tehdään sen perusteella, miten energia siirtyy energiatiloilta toiselle virityksen jälkeen ennen emission tapahtumista. Elektroluminesenssissa virityksen tapahtuessa energia jakautuu suhteessa 1:3 singletti- ja triplettitilojen välille, kun luminoiva materiaali virittyy elektronien ja elektroniaukkujen rekombinaation seurauksena^{6,9-11}.

Energiatilojen välillä tapahtuvaa energian siirtymistä voidaan havainnollistaa Jablonskin kaavioilla⁸. Jablonskin kaaviot ovat energiakaavioita, joissa energia kasvaa pystysuorassa ja eri energiatasot ja niiden värähtelytilat on kuvattu vaakasuorin viivoin. Erin spintilojen (esimerkiksi singletti- ja triplettitilat) energiatasot on eroteltu toisistaan vaakasuorassa. Energia voi virityksen jälkeen pudota korkeammalta tilalta matalammalle tilalle sisäisen konversion (internal conversion, IC) kautta, siirtyä värähtelytilalta toiselle värähtelyrelaksaation (vibrational relaxation, VR) kautta tai siirtyä spintilalta toiselle systeemien välisen siirtymän kautta (intersystem crossing, ISC). Energian siirtyessä triplettilalta singlettitalle voidaan myös käyttää termiä käänteinen systeemien välinen siirtymä (reverse intersystem crossing, RISC)^{2,6,9,12}. Emissio tapahtuu energian siirtyessä matalimmalta virittyneeltä energiatilalta perustilalle muodostaen fotonin. Energia voi myös siirtyä perustilalle säteilemättömänä (non-radiative decay, NR), milloin emissiota ei havaita.



Kuva 2. Jablonskin kaavio, jossa voidaan esittää fluoresenssin, fosforesenssin, TADF:n, HCLT:n ja TTA:n eroavaisuudet energian siirtymisen kannalta². Energiatasojen vibrationaalisia tasoja tai vibrationaalisia relaksaatioita ei ole piirretty kuvaan selkeyden vuoksi.

Aiemmin mainittujen singletti- ja triplettiemissioiden erot voidaan nyt havainnollistaa Jablonskin kaaviolla, joka on esitetty kuvassa 2.

Fluoresenssissa emissio tapahtuu energian siirtyessä alimmalta singlettitalalta S_1 perustilalle S_0 . Elektroluminesenssissa tapahtuneen rekombinaation aikaansaamana virittyneestä energiasta vain maksimissaan 25 % emittoituu fotoneina². Loput 75 % energiasta vapautuu triplettitiloilta säteilemättömänä. Fluoresenssipohjaiset OLEDit eivät tästä syystä ole kaikista tehokkain vaihtoehto, mutta siitä huolimatta ne ovat osoittautuneet hyödyllisiksi jo muutaman vuosikymmenen ajan¹³. Tänä päivänäkin erityisesti sinisiä fluoresenssipohjaisia OLEDejä käytetään niiden pitkän elinajan vuoksi heikosta tehokkuudesta huolimatta¹⁴.

Fosforesenssissa valon emissio tapahtuu energian siirtyessä alimmalta triplettitilalta T_1 perustilalle S_0 . Rekombinaatiossa 75 % virittyneestä energiasta päätyy triplettitiloille, minkä vuoksi fosforesenssi on fluoresenssia paljon tehokkaampaa². Tämän lisäksi singlettitilojen virittynyt energia voi siirtyä triplettitiloille ISC:n avulla kasvattaen fosforesenssin tehokkuutta fluoresenssiin verrattuna entisestään. Vaikka fosforesenssin tehokkuus onkin fluoresenssia paljon korkeampi, tunnetut fosforesenssia emittoivat yhdisteet sisältävät harvinaisia raskasmetalleja, joiden käyttö ei ole ympäristön kannalta kestävä^{15–20}.

Tripletti–tripletti annihilaatiossa emissio tapahtuu fluoresenssin tapaan energian siirtyessä matalimmalta singlettitalalta S_1 perustilalle S_0 ². Toisin kuin fluoresenssissa, TTA:ssa myös triplettitiloille rekombinaatiossa päätynyt energia voidaan hyödyntää emissioissa. TTA vaatii toimiakseen kahta eri materiaalia: toinen materiaaleista luovuttaa energiaa ja toinen vastaanottaa sen². Tätä energian siirtoa kutsutaan Dexterin energian siirroksi²¹. Energiaa luovuttavan materiaalin tulisi kyetä siirtämään energiaa sen omilta singlettitiloilta sen triplettitiloille fosforesenssimateriaalien tapaan. Tästä syystä monet energiaa luovuttavat materiaalit ovat raskasmetallikomplekseja^{22,23}. Tämän jälkeen luovuttavan materiaalin energia T_1 tilalla yhdistyy vastaanottavan materiaalin T_1 energian kanssa muodostaen korkeamman triplettitilan T_x virityksen energiaa vastaanottavassa materiaalissa. T_x :n energia voi RISC:n kautta siirtyä korkealle singlettitalalle S_x , josta sisäisten konversioiden kautta energia siirtyy alimmalle singlettitalalle S_1 ja emissio voi tapahtua^{2,23}. TTA:n tehokkuus on korkeampi kuin

fluoresenssin, mutta matalampi kuin fosforesenssin, koska TTA:ssa kaikki energia ei voi siirtyä ylemmille tiloille².

TADF and HCLT ovat ilmiöinä hieman toistensa kaltaisia. Molemmissa energiaa siirtyy emittoivan materiaalin triplettitiloilta singlettitalalle RISC:n kautta ja emissio tapahtuu alimmalta singlettitalalta S_1 , mutta erona näiden välillä on se, miltä triplettitalalta energia siirtyy singlettitiloille². TADF:ssa energia siirtyy alimmalta triplettitalalta T_1 alimmalle singlettitalalle S_1 , kun taas HCLT:ssä energia siirtyy korkeammalta triplettitalalta T_m korkeammalle singlettitalalle S_n , josta energia siirtyy matalimmalle singlettitalalle S_1 sisäisen konversion kautta. Energian siirtyminen triplettitiloilta singlettitiloille vaatii mahdollisimman pienen energiaeron näiden tilojen välillä. Tämän lisäksi HCLT:ssä alimman ja sitä korkeampien triplettitilojen energiaero pitää olla mahdollisimman suuri, että RISC voi tapahtua eikä energia vapaudu säteilemättömästi². TADF- ja HCLT-pohjaiset OLEDit ovat tällä hetkellä aktiivinen tutkimuskohde niiden korkean tehokuuden vuoksi¹⁴.

Luminesenssin tehokkuutta ja suorituskkyä OLEDeissä voidaan mitata ja vertailla muutamalla eri suureella. Ensimmäiset kaksi näistä suureista ovat sisäinen ja ulkoinen kvanttitehokkuus (internal/external quantum efficiency; IQE, EQE)². Sisäinen kvanttitehokkuus mittaa kuinka suuri osa materiaaliin varautuneesta energiasta emittoituu luminesenssissa fotoneina. IQE on suoraan verrannollinen luminesenssin kvanttisaantoon, ja välillä tätä suuretta voidaan nähdä käytettävän IQE:n sijaan⁷.

Luminesenssin emissiomekanismi asettaa ylärajan sisäiselle kvanttitehokkuudelle rekombinaatiossa tapahtuvan energian jakautumisen vuoksi. Tavalliselle fluoresenssille teoreettinen yläraja IQE_{max} on noin 25 %, fosforesenssille 100 %, TTA:lle 62,5 % ja HCLT:lle ja TADF:lle 100 %². EQE mittaa, kuinka suuri osa emittoituneista fotoneista voidaan havaita ja mitata valmiista OLEDistä. EQE on arvoltaan huomattavasti pienempi kuin IQE ja kvanttisaanto. Fluoresenssille EQE_{max} on noin 5%, kun taas fosforesenssille ja TADF:lle arvo tehokkailla OLEDeillä vaihtelee 20–40 % välillä². EQE_{max} :n ja IQE_{max} :n riippuvuutta toisistaan voidaan kuvata yhtälön (1) avulla, jossa η_r on rekombinaatiossa tuotettujen ja hyödynnettävissä olevien viritysten määrä, η_{ST} on säteilevästi purkautuvien viritysten määrä, Φ_{PL} on fotoluminesenssin kvanttisaanto ja η_{out} on OLEDistä ulospääsevän valon määrä².

$$EQE_{\max} = \eta_r \times \eta_{ST} \times \Phi_{PL} \times \eta_{out} = IQE_{\max} \times \eta_{out} \quad (1)$$

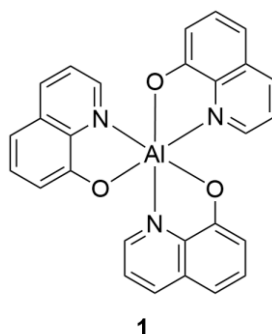
IQE_{\max} on siis riippuvainen rekombinaatiossa tapahtuvasta energian jakautumisesta ja luminoivan materiaalin ominaisuuksista, kun taas EQE_{\max} kertoo paremmin valmiin OLEDin toiminnasta.

Tehokkuuden lisäksi suorituskkyä voidaan mitata luminanssilla ja OLEDin käyttöiällä². Luminanssilla mitataan luminesenssin intensiteettiä pinta-alan suhteen (cd/m^2), ja käyttöikä tarkoittaa, kuinka kauan valmistettu OLED toimii halutulla tavalla. Käyttöikä voidaan määrittää esimerkiksi selvittämällä, että kuinka kauan laitteen luminanssi säilyy korkeampana kuin 95 % alkuperäisestä luminanssista. Näin määritetty käyttöikä voidaan ilmoittaa T95-arvona. Aika, jossa OLEDin alkuperäinen luminanssi puolittuu, voidaan ilmoittaa T50-arvona^{2,24}.

1.2 Luminoivat metallikompleksit

1.2.1 Fluoresenssia emittoivat yhdisteet

Ensimmäiset fluoresenssipohjaiset OLEDit valmistettiin vuonna 1987¹³. Näissä ensimmäisen sukupolven vihreissä OLEDeissä luminoivana materiaalina käytettiin tris-(8-hydroksikinoliini)alumiinia (Alq_3), jonka rakenne on esitetty kuvassa 3. Fluoresenssipohjaiset OLEDit eivät olleet vielä kovinkaan tehokkaita, ja fosforesenssi oli kuitenkin jo tuolloin ollut pitkään tunnettu ilmiö, minkä vuoksi kehittyvän tutkimuksen myötä tehokkaampia OLEDejä voitiin valmistaa fosforesenssia hyödyntäen aivan lähitulevaisuudessa²⁵. Alq_3 :n käyttö jatkui kuitenkin OLEDeissä yhtenä mahdollisena



Kuva 3. Alq_3 :n rakenne. Alq_3 :a käytettiin ensimmäisten fluoresoivien OLEDien valmistamisessa¹³.

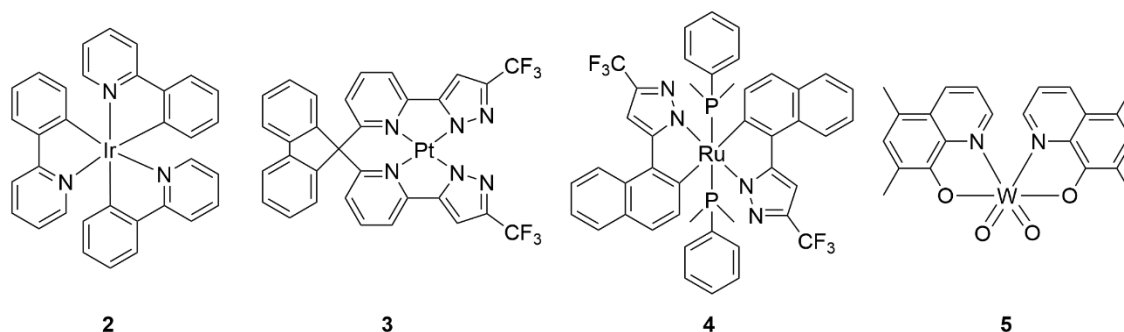
isäntämateriaalina, johon tehokkaampia luminoivia yhdisteitä voitiin sekoittaa, tai elektroneita johtavana kerroksena OLEDin rakenteessa^{2,5,26}.

1.2.2 Fosforesenssia emittoivat yhdisteet

Ensimmäiset fosforesenssipohjaiset OLEDit onnistuttiin valmistamaan 90-luvun lopulla käyttäen iridium- ja platinakomplekseja^{26–28}. Raskasmetalleilla on tärkeä rooli fosforesenssin tehokuuden kannalta, sillä raskasmetallikompleksien spin-orbitaali-kytkeytyminen edistää energian siirtymistä singletti- ja triplettilojen välillä ISC:n kautta pienentämällä singletti- ja triplettilojen energiaeroa ΔE_{ST} ¹⁰.

Spin-orbitaali-kytkeytyminen on kvanttimekaaninen ilmiö, jonka seurauksena matalaenergisten singletti- ja triplettilojen energiatasot sekoittuvat, minkä seurauksena singletti- ja triplettilojen energiaero ΔE_{ST} pienenee²⁹. Spin-orbitaali-kytkeytymisessä elektronin spin ja sen liike orbitaalilla ovat toistensa kanssa vuorovaikutuksessa. Kummallakin elektronin spinillä ja sen liikkeellä atomiorbitaalilla on omat magneettiset momentit, ja kun nämä momentit kytkeytyvät toisiinsa, atomiorbitaalien energiatasot voivat muuttua³⁰. Spin-orbitaali-kytkeytyminen on voimakkaampaa suurilla atomeilla kuin pienemmillä atomeilla.

Energian siirtymistä singlettitiloilta triplettiloille tai päinvastoin voidaan kutsua kielletyksi siirtymäksi siinä tapahtuvan spintilan muutoksen takia². Energian siirtyminen näiden tilojen välillä on usein hidasta tai sitä ei tapahdu ollenkaan, kuten fluoresenssimateriaaleilla. Raskasmetalliatomit aiheuttavat voimakasta spin-orbitaali-kytkeytymistä, minkä vuoksi energian siirtymien singlettitiloilta triplettiloille on tehokasta pienen energiaeron vuoksi ja raskasmetallikompleksit ovat tästä syystä hyviä fosforesenssimateriaaleja.



Kuva 4. Eri metalleja sisältäviä metallikompleksiyhdisteitä, jotka emittoivat valoa fosforesenssina^{26,28,19,1}.

Fosforesenssipohjaisia OLEDejä on onnistuttu valmistamaan iridium- ja platinakompleksien lisäksi käyttämällä monia muita eri raskasmetalleja, kuten osmiumia, kultaa, reniumia, ruteniumia ja volframia^{1,15–20}. Muutamia näistä kompleksiyhdisteistä on esitetty kuvassa 4.

Suurin osa fosforoivista raskasmetallikomplekseista sisältää harvinaisia ja kalliita siirtymämetalleja. Tästä syystä tutkimus on siirtynyt fosforesenssipohjaisista OLEDeistä TADF-pohjaisiin OLEDeihin, joissa voidaan käyttää paremmin saatavilla olevia alkuaineita ja samalla myös hyödyntämällä spin-orbitaali-kytkeytymistä^{7,10,12}. Kuitenkin yhtenä poikkeuksena näiden harvinaisten ja kalliiden metallien joukossa on volframi, joka on huomattavasti yleisempi metalli ja jota käyttämällä on onnistuttu valmistaa fosforesenssipohjaisia OLEDejä¹. Volframikompleksiyhdisteillä tapahtuu myös voimakasta spin-orbitaali-kytkeytymistä iridium- ja platinakompleksien tapaan, minkä vuoksi volframikompleksit pystyvät emittoimaan fosforesenssia.

1.2.3 TADF:ia emittoivat yhdisteet

TADF-materiaaleja on sekä organometallisia että täysin orgaanisia^{10,11}. Orgaanisilla molekyyleillä energiaero ΔE_{ST} pystytään minimoimaan valmistamalla steerisesti estyneitä konjugoituneita molekyylejä.

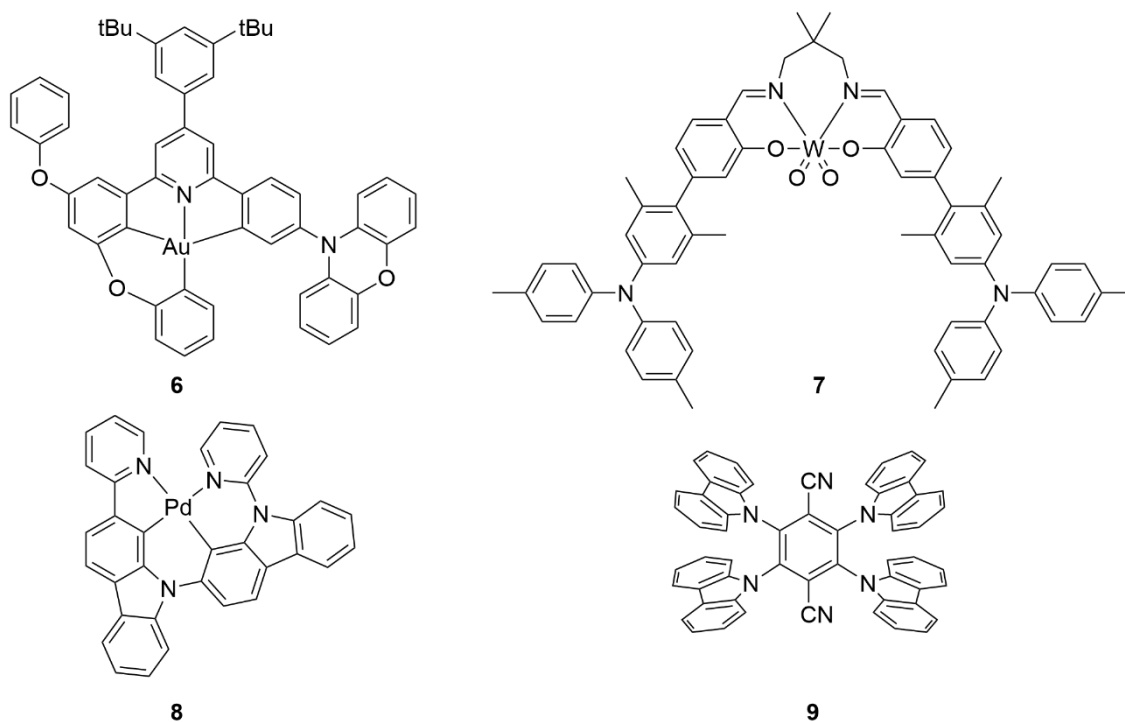
Uoyama et al. valmistivat vuonna 2012 täysin orgaanisia TADF-materiaaleja liittämällä useita karbatsoliryhmiä diasyanobentseeniin (kuva 5, **9**). Karbatsolin rakenne muodostuu kolmesta toisiinsa kiinnittyneestä renkaasta, ja kun niitä liitetään useampi yhteen diasyanobentseeniin, muodostuu steerisesti estynyt yhdiste, jossa karbatsoliryhmät toimivat elektronien donoreina ja diasyanobentseeni niiden vastaanottajina, jolloin energia siirtyy intramolekulaarisesti näiden osien välillä. Tämä aiheuttaa myös sen, että karbatsoliryhmät ovat kääntyneet eri kulmaan kuin diasyanobentseeni.

Molekyylin geometrian kannalta tämä on tärkeää, koska rajaorbitaalit, eli korkein miehitetty molekyyliorbitaali (highest occupied molecular orbital, HOMO) ja alin miehittämätön molekyyliorbitaali (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO), ovat toisistaan erotettuna donori- ja vastaanottajaryhmissä¹². Molekyylin geometria on

steerisen esteen vuoksi lukittu, eikä yhdisteen viritys pääse purkautumaan säteilemättömästi¹¹.

Samaa logiikkaa orgaanisten molekyylien rakenteiden suunnittelussa voidaan myös hyödyntää metallikompleksien orgaanisten ligandien rakenteissa, mikä mahdollistaa muun muassa kevyempien siirtymämetallien kuten kuparin käytön OLEDeissä^{10,12,31}. Orgaanisten molekyylien kyky emittoida TADF:a voidaan metallikomplekseissa yhdistää raskasmetallien korkean spin-orbitaali-kytkeytymisen kanssa, mikä edistää RISC:n tapahtumista pienentäen energiaeroa ΔE_{ST} samoin kuin fosforesenssissa.

Organometallisia TADF-kompleksiyhdisteitä on valmistettu muun muassa käyttämällä kuparia, hopeaa, kultaa, palladiumia, sinkkiä ja volframia^{1,7,10,31–33}. Orgaanisia ja organometallisia TADF-yhdisteitä on esitetty kuvassa 5. Esimerkiksi volframikompleksiyhdisteen **7** rakenteessa hyödynnetään sekä volframin voimakasta spin-orbitaali-kytkeytymistä että orgaanisen ligandin sisällä tapahtuvaa intramolekulaarista energian siirtoa trifenyyliamiinijohdannaiselta donorilta Schiff-emäsrungolle, joka toimii energian vastaanottajana⁷.



Kuva 5. Erilaisia TADF-yhdisteitä. **6–8** ovat organometallisia ja **9** on täysin orgaaninen yhdiste^{10,7,11}. Organometallisten TADF-yhdisteiden ligandien rakenteet ovat fosforesenssiyhdisteisiin verrattuna monimutkaisempia.

OLEDeissä käytetyt materiaalit ovat siis kehittyneet muutaman vuosikymmenen aikana paljon, mutta kuten jo muutamaan kertaan aikaisemmin mainittiin, niin niissä on vielä paljon kehitettävääkin. Suurimpia kohteita kehitykselle ovat muun muassa käyttöiän pidentäminen, uusien materiaalien kehittäminen ja erityisesti sinisten emittoijien kehitys^{14,24}.

Suurin hyppy OLEDien tehokkuudessa tapahtui, kun perinteistä fluoresenssia emittoivista materiaaleista siirryttiin fosforesenssia emittoiviin materiaaleihin, koska fosforesenssilla voidaan hyödyntää suurempi osa emittoituneesta energiasta². Fosforesenssisten sinisten OLEDien tehokkuus ja käyttöikä on kuitenkin huomattavasti lyhyempi punaisiin ja vihreisiin OLEDeihin nähden. Punaisten ja vihreiden fosforesenssipohjaisten OLEDien T50 käyttöiät ovat noin 900 000 ja 400 000 tuntia, kun taas sinisten fosforesenssipohjaisten OLEDien vastaava käyttöikä on alle 100 tuntia²⁴.

TADF:n ja HCLT:n myötä myös siniset OLEDit saatiin kaupallistettua, sillä sinisten OLEDien T50 käyttöikää onnistuttiin parantamaan alle 100 tunnista noin 11 000 tuntiin, joka tarkoittaisi esimerkiksi 12 tunnin päivittäisellä käytöllä hieman yli 2 vuoden käyttöikää²⁴. Kehitettävää kuitenkin riittää, sillä punaiset ja vihreät TADF-OLEDit kykenevät noin 160 000 ja 200 000 tunnin T50 käyttöikiin.

OLEDien käyttöikään voi vaikuttaa moni kemiallinen seikka. Kosteus ja happi voivat altistaa käytettyjä materiaaleja elektrokemiallisille reaktioille tai hapetukselle, minkä vuoksi ilman ja kosteuden kestävyys ovat tärkeitä ominaisuuksia käytetyille materiaaleille. Korroosio voi lyhentää käytettyjen elektrodien käyttöikää erityisesti, jos niiden kanssa kosketuksissa olevat orgaaniset kerrokset ovat emäksisiä tai happamia. Jatkuva elektronien liike kaikkien OLEDin kerroksien läpi voi myös aiheuttaa molekyylien tai atomien liikkumista ja täten johtaa kerroksien epämuodostumiseen²⁴. Haasteita on näiden lisäksi myös monia muita, minkä vuoksi uusien materiaalien kehittämien on jatkuvan tutkimuksen alla.

1.3 Volframi

Volframi on ryhmän 6 raskasmetalli, jonka järjestysluku on 74. Se muodostaa kompleksiyhdisteitä, joissa volframin hapetusluku voi vaihdella -II ja +VI välillä. Näistä hapetusluvuista kuitenkin +VI on yleisin. Volframin(VI) kompleksiyhdisteitä on tutkittu

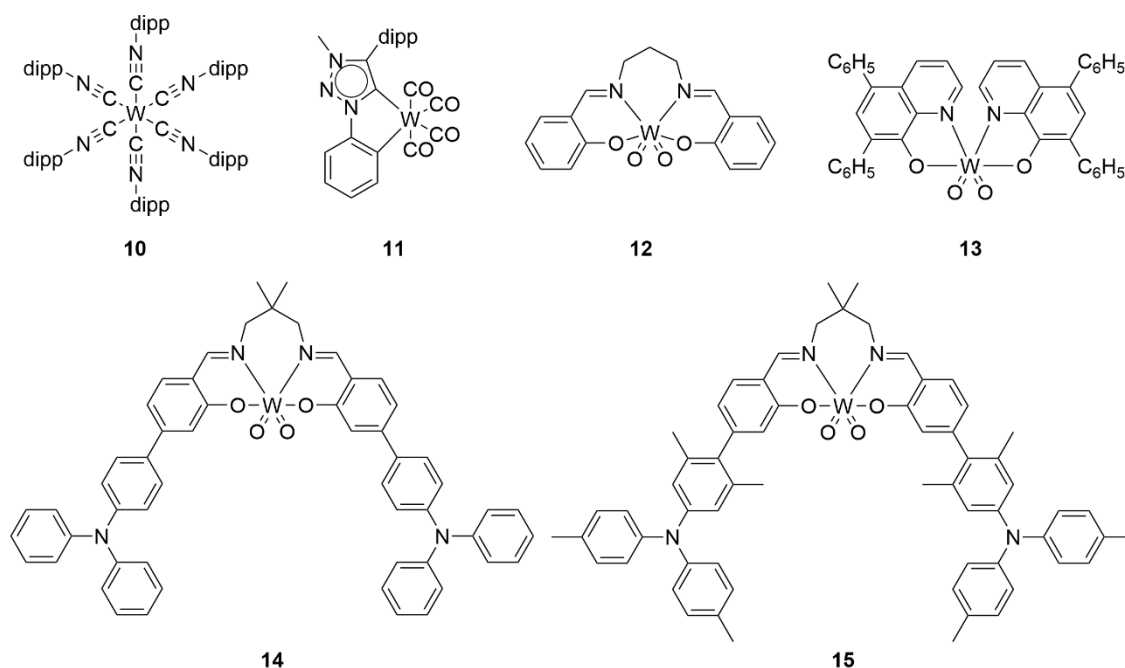
hapetuskatalyytteinä jo muutaman vuosikymmenen ajan, joten kompleksiyhdisteiden synteeseillä on jo jonkun verran taustaa^{34,35}. Volframilla on raskasmetallina voimakas spin-orbitaalikytkentä, ja muun muassa iridiumiin ja platinaan nähden volframi on huomattavasti yleisempi ja halvempi metalli⁷. Volframin erään mineraalin, kalsiumvolframaatin eli scheliitin (CaWO_4), tunnetaan myös olevan luminoiva materiaali, joka voi emittoida sinistä tai vihreää valoa kun viritys tehdään UV- tai NIR-aallonpituuksilla³⁶.

1.3.1 Volframikompleksien luminesenssi

Volframilla on onnistuttu valmistamaan kompleksiyhdisteitä, jotka emittoivat fotoneita fosforesenssin ja TADF:n kautta joko näkyvän valon tai lähi-infrapunan aallonpituuksilla^{1,7,37,38}.

Vuonna 2015 ja 2021 julkaistuissa tutkimuksissa on onnistuttu valmistamaan volframi(0)- ja volframi(II)kompleksiyhdisteitä (kuva 6; **10**, **11**), jotka emittoivat näkyvää valoa 575–700 nm alueella ja lähi-infrapunaa noin 920 nm aallonpituudella^{37,38}. Vuoden 2021 julkaisussa emission on kerrottu olevan fosforesenssia, ja VIS-emission kerrotaan olevan peräisin korkeampien triplettitilojen virityksistä ja NIR-emission alimman triplettitilan virityksistä.

Vuosina 2017 ja 2019 julkaistuissa tutkimuksissa puolestaan on valmistettu volframi(VI)kompleksiyhdisteitä jotka emittoivat valoa joko fosforesenssina tai TADF:na^{1,7}. Vuoden 2017 julkaisussa tehokkain saavutettu EQE-arvo komplekseille oli 4,79 % ja suurin kvanttisaanto 22 %, kun kompleksia oli seostettu 5 m% 1,3-bis(N-karbatsolyyli)bentseenin (mCP) ohutkalvoon. Tätä onnistuttiin kuitenkin parantamaan huomattavasti vuoden 2019 julkaisuun, jossa suurin saavutettu kvanttisaanto mCP-ohutkalvoon sekoitetulle kompleksille (kuva 6, **15**) (30 m%) oli 84 % ja suurin EQE-arvo



Kuva 6. Volframi(0)- ja volframi(VI)kompleksiyhdisteitä (dipp = 2,6-diisopropyyylifenyyli)^{38,37,1,7}. Yhdisteissä **10** ja **11** volframi on hapetusasteella 0, ja yhdisteissä **12–15** volframin hapetusaste on +VI. **10–14** emittoivat valoa fosforesenssina, kun taas **15** emittoi valoa TADF:na.

15,6 %. Myös luminanssia oli onnistuttu parantamaan yli kymmenkertaisesti 1400 cd/m²:sta 16890 cd/m²:n.

Vuoden 2017 tutkimuksessa kaikki kompleksiyhdisteet emittoivat fosforesenssia. Kompleksien ligandit olivat joko aromaattisia Schiff-emäsjohtannaisia tai 8-hydroksikinolinaattijohdannaisia (kuva 6; **12**, **13**)¹. Vuoden 2019 tutkimuksessa ligandit olivat Schiff-emäsyhdisteitä (kuva 6; **14**, **15**)⁷.

Samassa tutkimuksessa tuli myös osoitettua, kuinka tärkeä ligandin rakenne on sen kannalta, että emittoiko yhdiste valoa fosforesenssina vai TADF:na. Kuten aikaisemmin mainittiin, volframin ja samoin muidenkin raskasmetallien voimakas spin-orbitaali-kytkeytyminen nopeuttaa ISC:n ja RISC:n tapahtumista pienentäen energiaeroa ΔE_{ST} singletti- ja triplettilojen välillä. Jotta fotoneiden emissio ilmenisi TADF:na, orgaanisen ryhmän HOMOn ja LUMOn pitää olla toisistaan erotettuna, mikä voidaan toteuttaa valmistamalla orgaaninen yhdiste, jossa on steerisesti estyneet donori- ja vastaanottajaryhmät, mikä pienentää energiaeroa ΔE_{ST} entisestään. Yhdisteeseen **14** verrattuna yhdisteen **15** ylimääräiset metyyliryhmät tekevät kompleksista steerisesti enemmän estyneen, mikä pitää HOMOn ja LUMOn paremmin erillään pienentäen

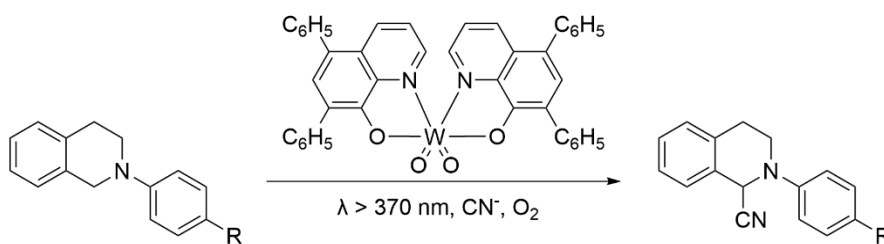
yhdisteen ΔE_{ST} energiaeroa. Yhdisteen **14** $\Delta E_{ST} = 2795 \text{ cm}^{-1}$ ja yhdisteen **15** $\Delta E_{ST} = 748 \text{ cm}^{-1}$, minkä vuoksi **15** emittoi valoa TADF:na⁷.

1.3.2 Fotokatalyysi

Luminesenssin lisäksi volframin fotokemiallisiin ominaisuuksiin kuuluu myös fotokatalyysi¹. Fotokatalyysissa pystytään hyödyntämään valoa orgaanisten reaktioiden nopeuttamiseen. Fotokatalyysissa katalyytin tulee pystyä absorboimaan valoa, minkä seurauksena katalyytti pelkistyy tai hapettuu joko vastaanottamalla tai luovuttamalla elektroneita. Virittyminen ja siitä aiheutuva redox-reaktio pystyy siten aloittamaan katalyyttisen syklin³⁹.

Fotokatalyysissa pystytään esimerkiksi muodostamaan hiili–heteroatomi-sidoksia, mikä mahdollistaa uusien funktionaalisten ryhmien lisäyksen orgaanisiin yhdisteisiin³⁹. Volframi(VI)kompleksiyhdisteillä on pystytty katalysoimaan muun muassa tertiääristen amiinien syanaatiota α -aminonitriileiksi (kuva 7) ja aryylisten boorihappojen hydroksylaatiota aryylialkoholeiksi¹.

Fotokatalyysiin liittyvässä tutkimuksessa volframikompleksiyhdisteet ovat myöskin suhteellisen uusia tutkimuskohteita aivan kuten fotoluminesenssitutkimuksessakin. Organometallisia fotokatalyytteja tunnetaan paljon, mutta suurin osa niistä on joko iridium- tai ruteniumpohjaisia^{39,40}. Näiden lisäksi tunnetaan myös esimerkiksi monia renium- ja joitain palladium-, osmium-, mangaani-, koboltti-, nikkeli- ja rautayhdisteitä, jotka toimivat fotokatalyytteina³⁶.



Kuva 7. Eräs julkaistu volframifotokatalyytti, joka katalysoi tertiääristen amiinien syanaatiota α -aminonitriileiksi 78–95 % saannolla¹.

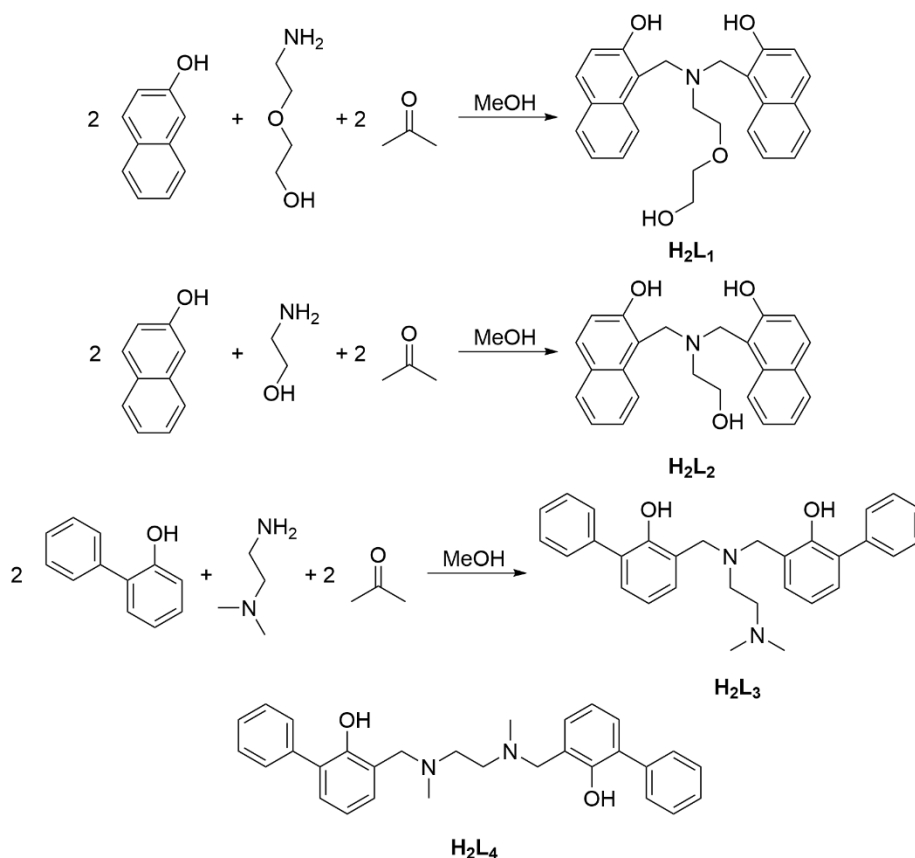
1.4 Tutkimuksen tarkoitus

Tutkimuksen tarkoituksena oli valmistaa uusia volframi(VI)kompleksiyhdisteitä, selvittää niiden rakenne ja tutkia niiden kykyä emittoida luminesenssia. Valmistetut kompleksiyhdisteet koostuvat volframiatomista, johon on kaksoissitoutunut kaksi happiatomia ja koordinoitunut yksi nelihampainen aminobisfenoliligandi tai Schiff-emäsligandi. Valmistetut yhdisteet karakterisoitiin käyttämällä IR-, NMR- ja UV/VIS-spektroskopiaa.

2 Tulokset ja niiden tarkastelu

2.1 Ligandisynteetit

Aminobisfenolit valmistettiin käyttäen haluttua fenolia, amiinia ja 37 % formaldehydiliuosta kuvan 8 reaktioyhtälöiden mukaisesti. Ligandin **H₂L₂** synteesi on ennestään tunnettu, ja muiden aminobisfenoleiden synteesit ovat muunnoksia tästä reaktiosta⁴¹. Ligandi **H₂L₄** oli valmistettu aikaisemmin Älykkäiden materiaalien

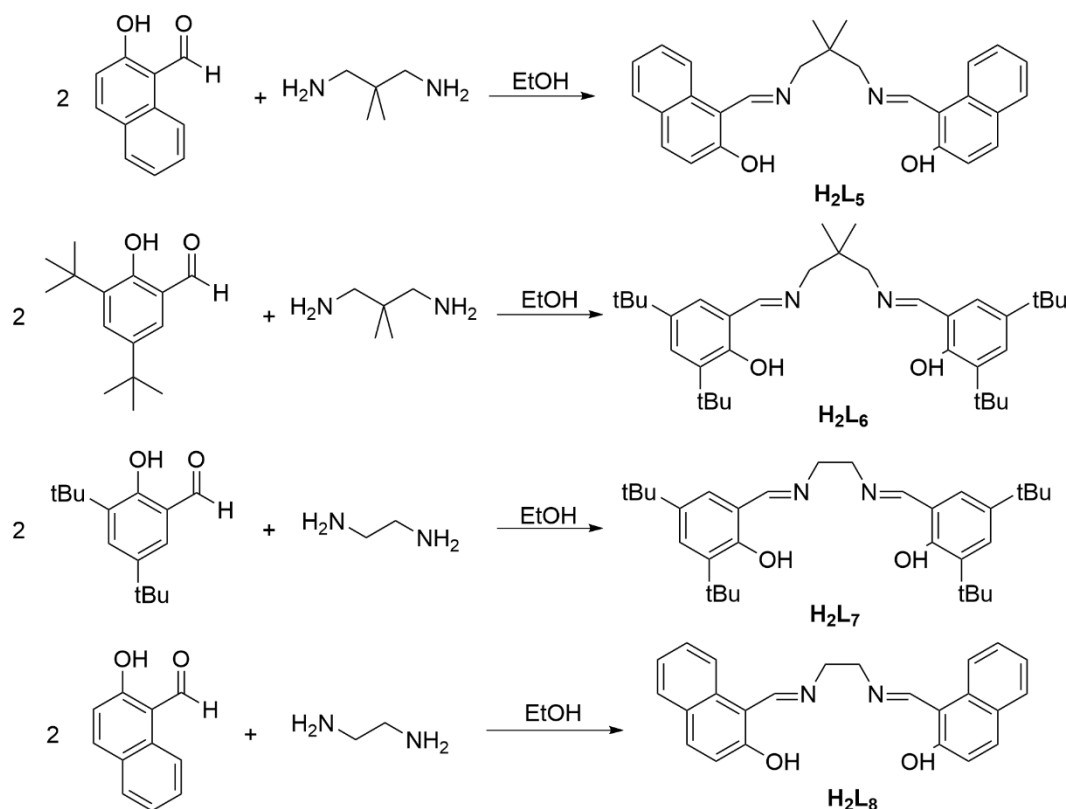


Kuva 8. Tutkimuksessa valmistettujen aminobisfenoleiden synteesi ja rakenteet.

tutkimusryhmässä, eikä sitä valmistettu tämän työn yhteydessä. Ligandin rakenne on esitetty myös kuvassa 8.

Schiff-emäsligandit valmistettiin käyttämällä fenolin aldehydijohdannaisia ja diamiinia. Valmistettujen Schiff-emäsligandien synteesien reaktioyhtälöt on esitetty kuvassa 9. Synteesit noudattavat tunnettua reaktiota⁷.

Ligandin **H₂L₁** synteesissä käytettiin 2-naftolia, 2-(2-aminoetoksi)etanolia ja 37 % formaldehydiliuosta. Formaldehydiliuos ja amiini sekoitettiin ensin keskenään metanolissa huoneenlämmössä vuorokauden ajan. Tämän jälkeen liuokseen lisättiin 2-naftoli ja liuosta sekoitettiin kahden vuorokauden ajan. Reaktioliuos haihdutettiin pyöröhaihduttimella, ja pulloon jäänyt ruskea öljy liuotettiin pieneen määrään dietyylieetteriä. Liuos vietiin pakastimeen, jossa reaktiotuote saostui liuoksesta ja se voitiin suodattaa ja pestä eetterillä. Saanto 36,5 %.



Kuva 9. Tutkimuksessa valmistettujen Schiff-emästen synteesien reaktioyhtälöt ja yhdisteiden rakenteet. Kompleksisynteesi onnistui ainoastaan yhdisteellä **H₂L₅**.

H₂L₂:n synteesissä käytettiin 2-naftolia, 2-aminoetanolia, ja 37 % formaldehydiliuosta. Lähtöaineet liuotettiin metanoliin ja sekoitettiin huoneenlämmössä kahden päivän ajan, minkä jälkeen tuote oli saostunut liuoksesta ja voitiin suodattaa. Saanto 75,7 %.

H₂L₃ valmistettiin o-fenyylifenolista, N,N-dimetyylietyleenidiamiinista ja 37 % formaldehydiliuoksesta. Lähtöaineet liuotettiin metanoliin ja sekoitettiin huoneenlämmössä neljän vuorokauden ajan. Tuote saostui liuoksesta ja voitiin suodattaa. Saanto 38,5 %.

H₂L₅ syntetisoitiin käyttämällä 2-hydroksi-1-naftaldehydia ja 2,2-dimetyyli-1,3-propaanidiamiinia. Lähtöaineet liuotettiin etanoliin ja sekoitettiin 55 °C:ssa kunnes aldehydiä ei voitu enää havaita TLC:llä. Reaktioliuos vietiin pakastimeen vuorokaudeksi, minkä jälkeen pulloon oli muodostunut keltainen liuosfaasi ja ruskea öljyfaasi. Faasit erotettiin toisistaan dekantoimalla, ja reaktiotuote voitiin saostaa liuosfaasista konsentroimalla se pyöröhaihduttimella. Saanto 47,9 %.

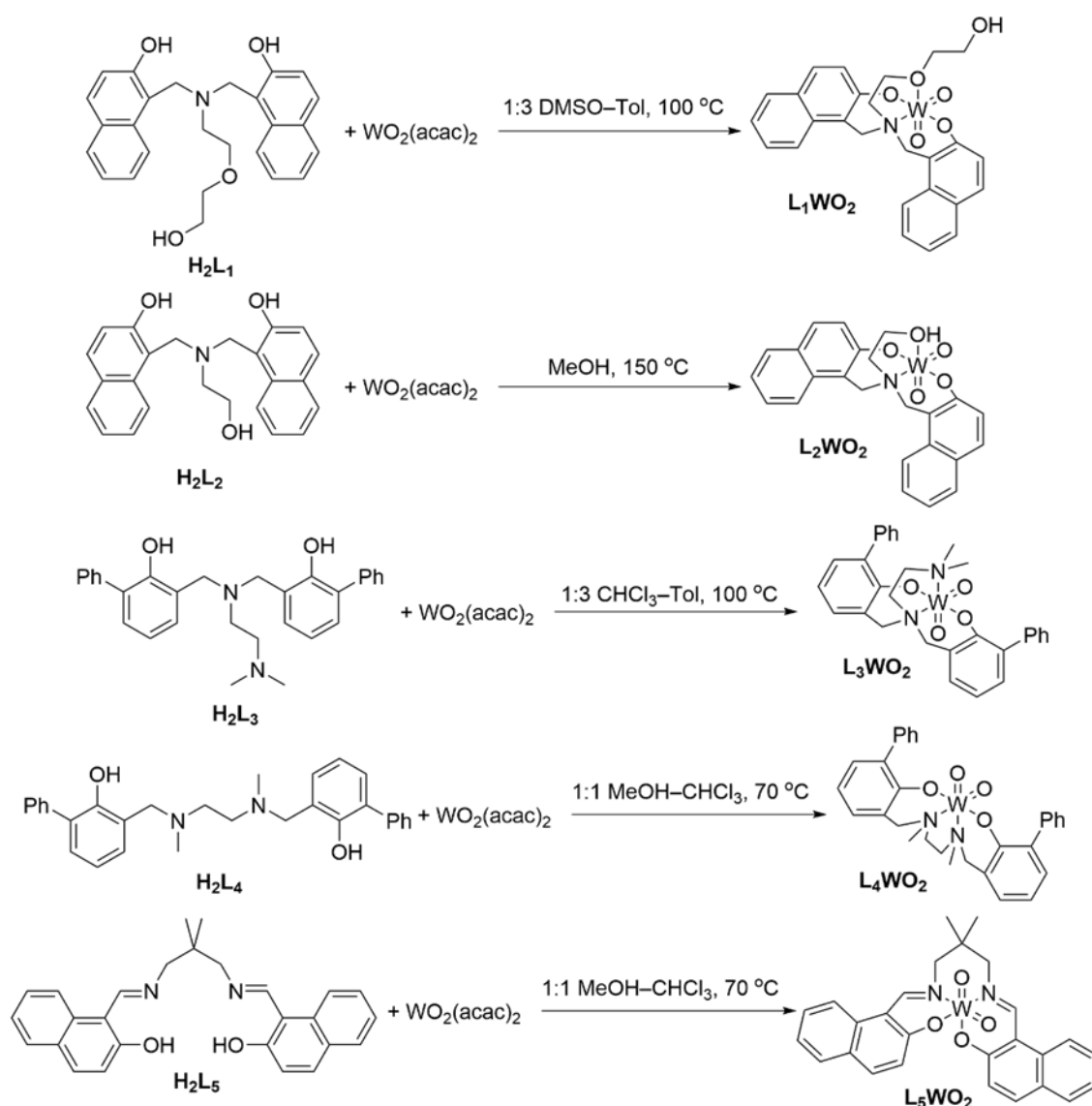
Muiden kuvassa 9 esitettyjen Schiff-emäsligandien **H₂L₆–H₂L₈** valmistaminen onnistui helpommin liuottamalla haluttua aldehydiä ja diamiinia ainemääräsuhteessa 2:1 etanoliin. Liuosta refluksottiin yön yli, ja muodostunut sakka suodatettiin ja kuivattiin eksikkaattorissa. Näiden synteesien saanto oli 78,4 % – 96,2 %. Kompleksisynteesit eivät onnistuneet näillä ligandeilla. TLC-kokeiden ja ¹H-NMR-mittausten perusteella ligandit eivät reagoineet ollenkaan volframin lähtöaineen WO₂(acac)₂:n kanssa.

2-naftolia käytettäessä **H₂L₁**:n ja **H₂L₂**:n synteeiseissä yhdeksi hankaluudeksi osoittautui sen niukka liukoisuus. Tämä hankaloitti myös kompleksisynteesiä näitä yhdisteitä käyttäessä, koska myös 2-naftolista valmistetut aminobisfenolit ja Schiff-emäkset olivat heikosti liukenevia moniin liuottimiin, minkä vuoksi oikeiden liuottimien kokeilu ja valitseminen kullekin reaktiolle oli tärkeää. Aminobisfenoleiden synteeiseissä myös korkea lämpötila haittasi synteesien onnistumista. 2-naftolia käytettäessä reaktiotuotteen sijaan muodostui ruskea öljymäinen faasi, eikä oikeaa tuotetta voitu eristää. Sen sijaan o-fenyylifenolia käytettäessä muodostui keltainen öljy. Pitkät reaktioajat ligandisynteeiseissä selittyvät ainakin osittain sillä, että reaktiolämpötila piti pitää matalana.

2.2 Kompleksisynteetit

Kompleksisynteetit yhdisteille L_1WO_2 ja L_3WO_2 – L_5WO_2 suoritettiin sekoittaen lähtöaineet valittuun liuottimeen suljetussa koeputkessa ja lämmittämällä putkea samalla öljyhauteella 70–100 °C:ssa. Kompleksin L_2WO_2 synteesi tehtiin keittopullossa metanolissa reaktioseosta refluksoiden. LiuotINVALINTA kussakin reaktiossa perustui lähtöaineiden liukoisuuteen. Reaktioyhtälöt kompleksisynteeseille on esitetty kuvassa 10.

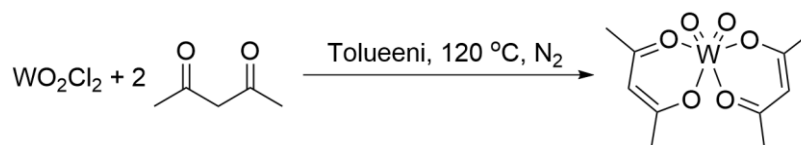
Lähtöaineena ligandin lisäksi käytettiin volframi(VI)diokso-bis(asetyyliasetonaattia) ($WO_2(acac)_2$), joka valmistettiin myös itse ennestään julkaistun synteesin mukaan⁴².



Kuva 10. Tutkimuksessa valmistettujen volframi(VI)kompleksiyhdisteiden reaktioyhtälöt ja rakenteet.

Lähtöaineina synteesissä käytettiin WO_2Cl_2 :a ja asetyyliasetonia. Reaktio piti suorittaa typpikaasussa kuivassa tolueenissa, koska WO_2Cl_2 on herkkä kosteudelle. Lähtöaineet sekoitettiin tolueeniin, ja seosta refluksottiin 120 °C:ssa vuorokauden ajan. Muodostunut tumma reaktioseos suodatettiin kuumana, minkä jälkeen reaktiotuote voitiin eristää suodoksesta ensin konsentroimalla liuos pyöröhaihduttimella ja sen jälkeen viemällä liuos pakkaseen. Reaktioyhtälö tälle reaktiolle on esitetty kuvassa 11.

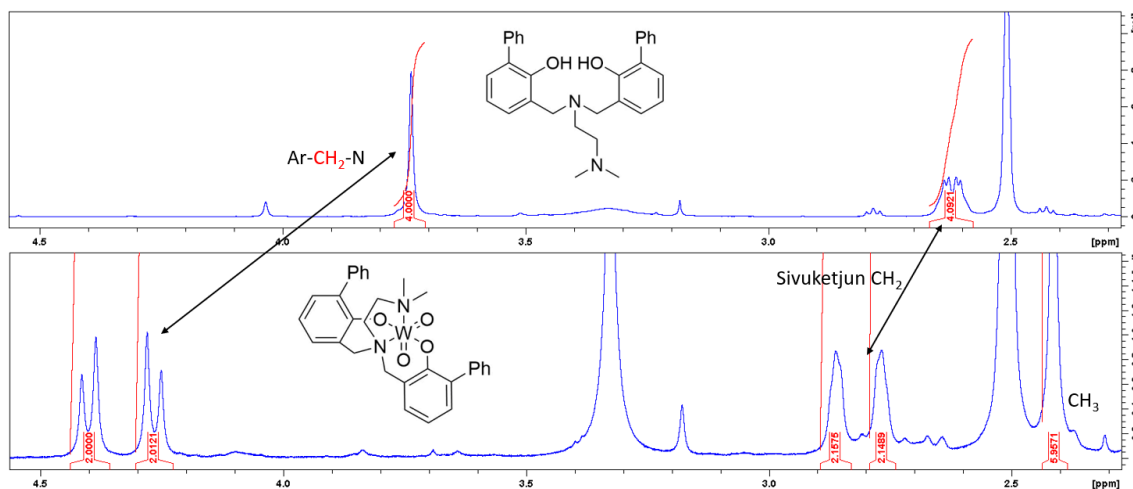
$\text{WO}_2(\text{acac})_2$:n lisäksi kompleksisynteseissä kokeiltiin myös kahta muuta lähtöainetta, jotka olivat volframi(VI)tris(etyleeniglykolaatti) ($\text{W}(\text{eg})_3$) ja $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, joilla synteesit eivät kuitenkaan onnistuneet.



Kuva 11. $\text{WO}_2(\text{acac})_2$:n reaktioyhtälö ja rakenne.

2.3 Yhdisteiden karakterisointi

Valmistettujen ligandien karakterisoinnissa käytettiin ^1H -NMR-spektroskopiaa, ja kompleksiyhdisteiden karakterisoinnissa käytettiin tämän lisäksi IR-spektroskopiaa ja niiden UV/VIS-absorptiot mitattiin UV/VIS-spektrofotometrillä. Käytetyt NMR-liuottimet olivat $\text{DMSO}-d_6$ ja CDCl_3 , ja kompleksien UV/VIS-spektrit mitattiin CHCl_3 :ssa.

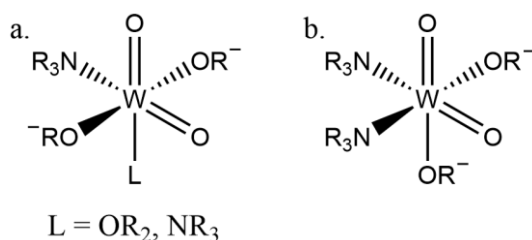


Kuva 12. Selvimät erot aminobisfenolin ja aminobisfenolaattokompleksien NMR-spektreissä. Kokonaiset spektrit on listattu liitteissä.

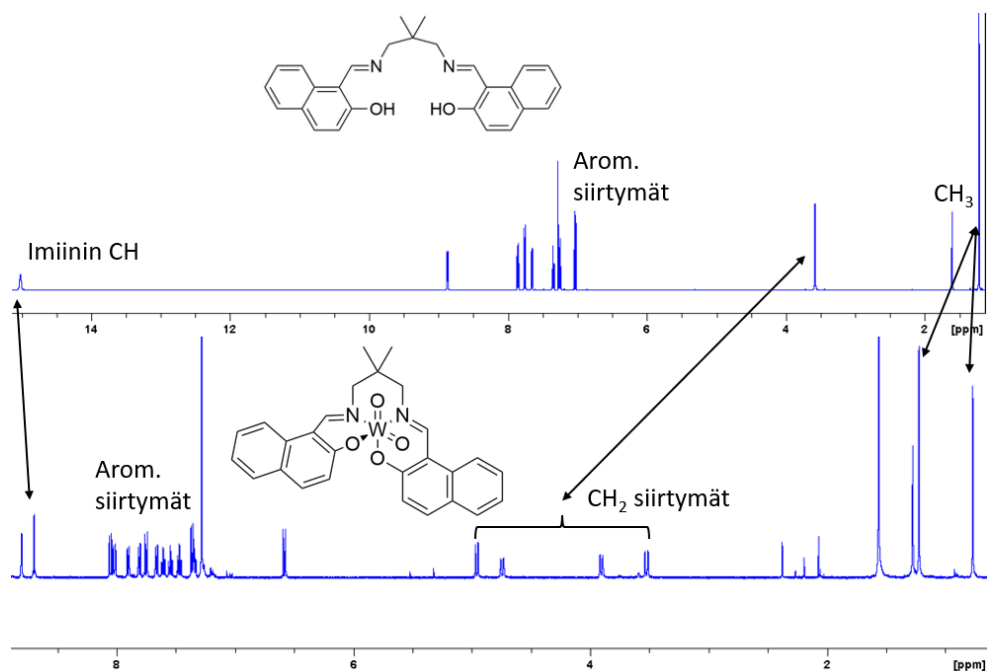
^1H -NMR-spektrit mitattiin kaikille kompleksisynteeseissä käytetyille ligandeille ja komplekseille $\text{L}_2\text{WO}_2\text{--L}_5\text{WO}_2$. IR-spektrit mitattiin kaikille komplekseille ja $\text{WO}_2(\text{acac})_2$:lle. UV/VIS-absorptiot mitattiin komplekseille $\text{L}_2\text{WO}_2\text{--L}_5\text{WO}_2$, mutta molaarisia absorptiokertoimia ei laskettu. Kompleksista L_1WO_2 ei onnistuttu mittaamaan NMR- tai UV/VIS-spektrejä liian pienen liukoisuuden vuoksi.

Ligandin koordinoituminen volframiin voidaan todeta vertailemalla ligandin ja kompleksin ^1H -NMR-spektrejä. Aminobisfenolaattokomplekseilla aromaattisten renkaiden ja volframiin koordinoituneiden tyyppien välissä olevien CH_2 -ryhmien siirtymät NMR-spektrissä muuttuvat neljän vedyn singleteistä kahdeksi kahden vedyn dubletiksi. Spektrin muut NMR-siirtymät siirtyvät myös yleisesti suuremmille ppm-luvuille kuin ligandin spektrissä. Muutos aminobisfenolin ja sen volframikompleksiyhdisteen spektreissä on esitetty kuvassa 12.

Schiff-kompleksin ja Schiff-ligandin välillä NMR-spektreissä tapahtuu vielä suurempi muutos. Tunnettujen kompleksiyhdisteiden kiderakenteiden mukaan Schiff-emäsligandin kaikki donoriatomit koordinoituvat volframiin asymmetrisesti *cis*-konfiguraatioon, kun taas aminobisfenoleiden kaksi happiatomia koordinoituvat volframiin symmetrisesti *trans*-konfiguraatioon ja oksidit ja neutraalit donoriatomit koordinoituvat *cis*-konfiguraatioon^{1,7,43}. Yksinkertaistettu malli volframin koordinaatiogeometriasta ja koordinoituneista atomeista aminobisfenolaatto- ja Schiff-emäskomplekseille on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13. a. Donoriatomien koordinoituminen volframiin aminobisfenolaatto-kompleksissa. Kaksoissitoutuneet hapet, neutraali typpidonori ja neutraali L-donori muodostavat symmetriatason, jonka kummallekin puolelle on koordinoitunut fenolaattien happiatomit *trans*-konfiguraatioon. **b.** Koordinoituminen Schiff-emäskompleksissa, jonka rakenteessa ei ole vastaavaa symmetriatasoa.

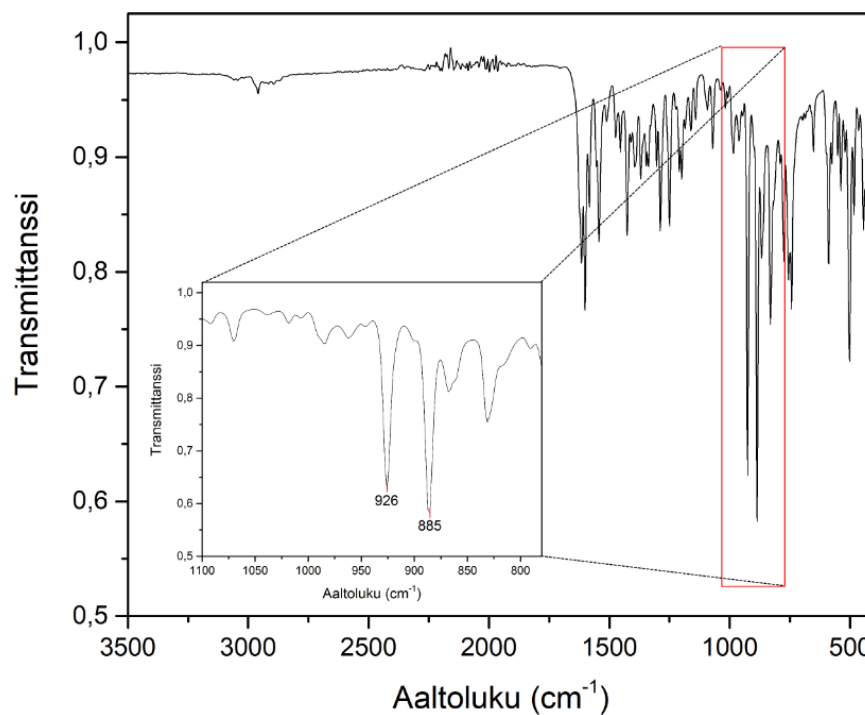


Kuva 14. Erot Schiff-emäs ligandin ja sen kompleksiyhdisteen NMR-spektreissä.

Tämä tarkoittaa sitä, että ligandin spektrissä olevien symmetrisesti samankaltaisten vetyjen siirtymät erottuvat erillisinä siirtyminä asymmetrisen kompleksiyhdisteen spektrissä. Tämä ilmiö on esitetty kuvassa 14. Schiff-ligandin erityisen korkeilla ppm-luvuilla esiintyvän Ar-CH=N- vedyn siirtymä siirtyy myös pienemmille ppm-luvuilla kompleksiyhdisteen spektrissä.

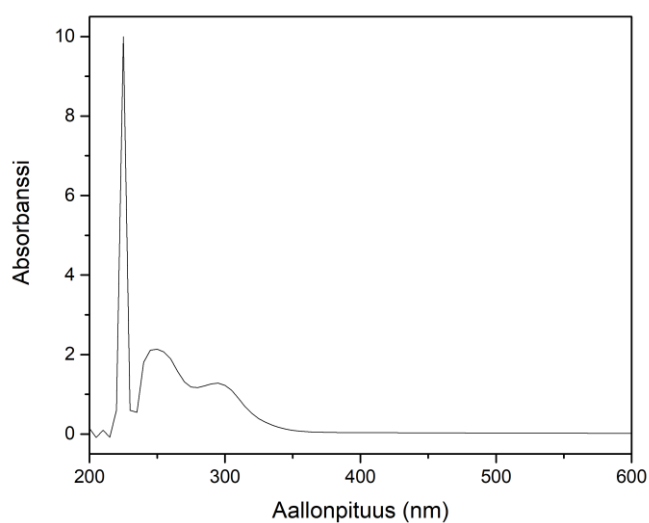
IR-spektroskopiaa voidaan hyödyntää W=O sidosten läsnäolon varmistamisessa⁴⁴. Valmistetuilla kompleksiyhdisteillä O=W=O -sidosten symmetriset ja asymmetriset $\nu(\text{WO}_2)$ värähdykset voidaan havaita aaltoluvuilla $952\text{--}925\text{ cm}^{-1}$ ja $931\text{--}885\text{ cm}^{-1}$. L_5WO_2 :n IR-spektrin voimakkaat O=W=O -absorptiot on esitetty kuvassa 15. $\text{WO}_2(\text{acac})_2$:n IR-spektrissä voidaan myös havaita yhdisteen muiden kaksoissidosten venytykset.

UV-VIS-spektreissä voidaan nähdä kaikkien kloroformiin liuenneiden kompleksiyhdisteiden absorboivan valoa UV-alueella sekä jotkut niistä absorboivat myös hieman näkyvän valon alueella. Molaarisia absorptiokertoimia ei laskettu, koska niukan liukoisuuden vuoksi ei voitu valmistaa liuoksia, joiden konsentraatio olisi tiedetty tarkasti, minkä vuoksi absorptiokertoimet eivät olisi olleet tarkkoja.



Kuva 15. Yhdisteen **L₅WO₂** IR-spektri, jossa nähdään voimakkaat absorptiot aaltoluvuilla 926 ja 885 cm⁻¹.

Kompleksin **L₃WO₂** UV/VIS spektri on esitetty kuvassa 16, ja kaikkien kompleksien (poislukien **L₁WO₂**) absorptiomaksimit on koottu taulukkoon 1. Kompleksit **L₂WO₂** ja **L₅WO₂** absorboivat näkyvää valoa paremmin kuin **L₃WO₂** ja **L₄WO₂**. Tämä voi johtua siitä,



Kuva 16. Kompleksin **L₃WO₂** UV-VIS-spektri. Maksimit ovat aallonpituuksilla 225, 250 ja 295 nm.

että ligandien sisältämät naftoliryhmät absorboivat valoa korkeammalla aallonpituudella kuin o-fenyylifenolit.

Taulukko 1. Kompleksien L_2WO_2 – L_5WO_2 UV/VIS-absorptiot.

Kompleksiyhdiste	UV/VIS-maksimit (nm)
L_2WO_2	280, 340, 375
L_3WO_2	225, 250, 295
L_4WO_2	225, 245, 290
L_5WO_2	245, 330, 425

2.4 Luminesenssimittaukset

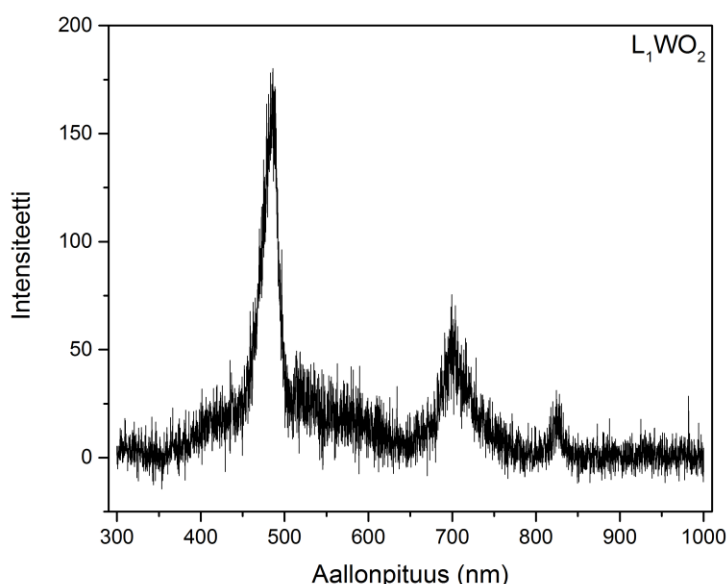
Luminesenssiemissio- ja viritysspektrit mitattiin komplekseille kiinteästä jauheesta ja 50 μ M liuoksesta, pois lukien L_1WO_2 , jolle mitattiin spektri vain kiinteästä jauheesta. Mittauksissa käytettiin Varian Cary Eclipse -spektrofotometriä.

Mittaukset suoritettiin ensin löytämällä jokin viritysaallonpituus, jolla komplekseilla voitiin havaita emissiota. Kun emissio on löydetty, viritysaallonpituus voidaan optimoida mittaamalla emission aallonpituudelle viritysspektri, joka näyttää, millä viritysaallonpituudella emissio on suurimmillaan. Spektrit kiinteille näytteille mitattiin laitteen fosforesenssimoodissa, ja liuosnäytteille fluoresenssimoodissa. Muita muutettavissa olevia parametreja laitteella ovat lampulle ja detektorille menevien rakojen leveys, aika virityksen ja emission mittauksen välissä ja detektorin herkkyyden säätö, mutta näitä parametreja ei sen enempää yritetty optimoida.

Emissiot kompleksien **L₁WO₂**–**L₄WO₂** kiinteille näytteille löydettiin viritysaallonpituuden ollessa 254 nm. Optimiviritysaallonpituudet kullekin kompleksille vaihteli välillä 235–239 nm. Mitatuissa spektreissä kaikilla neljällä kompleksilla voidaan havaita emissiopiikit noin 480 nm, 700 nm ja 830 nm kohdissa. 480 nm on viritysaallonpituuden monikerrasta johtuva signaali. 700 nm ja 830 nm piikit ovat peräisin kiinteästä näytteestä. 700 nm sijoittuu punaisen valon aallonpituusalueelle, ja 830 nm IR-valon alueelle. Emission 700 nm aallonpituudella on voimakkaampaa kuin 830 nm aallonpituudella. Kompleksin **L₁WO₂** emissiospektri on esitetty kuvassa 17. Schiff-kompleksilla **L₅WO₂** ei havaittu emissiota kiinteästä näytteestä.

Liuosmittauksia varten kustakin kompleksista valmistettiin $c_{\max} = 20 \mu\text{M}$ liuokset kuivaamattomaan kloroformiin. Niukkaliukoiset kompleksit eivät lienneet aivan täysin, ja **L₁WO₂** ei liennut lähes ollenkaan. Mittaukset suoritettiin samalla tavalla kuin kiinteille näytteille ensin etsimällä jokin emissio ja sitten optimoimalla viritysaallonpituus mittaamalla viritysspektri.

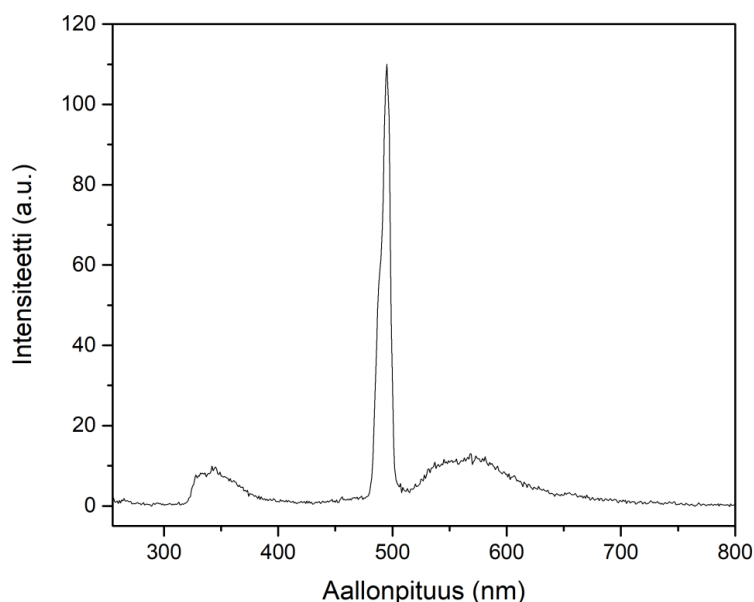
Liuoksista ainoa emissio löydettiin kompleksille **L₅WO₂** laitteen fluoresenssimoodissa. Kompleksin spektrissä näkyy maksimit aallonpituuksilla 345 nm, 490 nm ja 570 nm. 490 nm piikki johtuu optimin 245 nm viritysaallonpituuden monikerrasta, ja 345 nm ja 570



Kuva 17. Kompleksin **L₁WO₂** emissiospektri kiinteästä näytteestä. Muidenkin aminobisfenolaattokompleksien emissiospektrit näyttivät vastaavilta. Näytteen emissioita ovat 700 nm ja 830 nm maksimit.

nm maksimit ovat peräisin näytteestä. 345 nm emissio sijoittuu UV-aallonpituuksille ja 570 nm vihreän ja keltaisen valon välille. Schiff-kompleksin emissiospektri on esitetty kuvassa 18.

Kaikilla komplekseilla voitiin havaita luminesenssiemissiota joko kiinteästä näytteestä tai liuosnäytteestä. Havaittu luminesenssi oli heikkoa, eikä sitä voitu esimerkiksi havaita paljain silmin. Verrattuna aiheesta aikaisemmin tehtyyn tutkimukseen, tämä ei kuitenkaan ole odottamatonta, koska muun muassa liuottimen liuenneen hapen tiedetään sammuttavan luminesenssia⁴⁵. Tästä syystä liuosmittauksissa käytetään yleisemmin kuivia liuottimia, joista on myös poistettu niihin liuenneet kaasut. Tämän lisäksi luminesenssi kiinteistä näytteistä on aikaisemmissakin tutkimuksissa ollut heikkoa, ja voimakkaampaa emissiota on voitu mitata valmistetuista OLEDeistä sekoittamalla volframi(VI)kompleksiyhdisteistä isäntämateriaaliin^{1,7}. Kompleksiyhdisteiden luminesenssiemissioiden maksimit on koottu taulukkoon 2.



Kuva 18. Kompleksin L_5WO_2 emissiospektri liuosnäytteestä. Näytteen emissioita ovat 345 nm ja 570 nm maksimit.

Taulukko 2. Tutkittujen kompleksiyhdisteiden mitatut emissiomaksimit.

Kompleksiyhdiste	Kiinteän näytteen emissio (nm)	50 μM CHCl_3 liuos-näytteen emissio (nm)
L₁WO₂	700, 830	-
L₂WO₂	700, 830	-
L₃WO₂	700, 830	-
L₄WO₂	700, 830	-
L₅WO₂	-	345, 570

3 Johtopäätökset

Uusien volframikompleksiyhdisteiden synteetit onnistuivat ligandi- ja kompleksisynteetien hankaluuksista huolimatta. Erityisesti ligandisynteetien useat yritykset sekä pitkät reaktioajat veivät ison osan tutkimukseen varatusta ajasta. Kompleksisynteetit onnistuivat hyvin käytettäessä $\text{WO}_2(\text{acac})_2$:a reaktioiden lähtöaineena.

Aminobisfenolaattokompleksien voitiin havaita emittoivan luminesenssia 700 nm aallonpituudella, mikä sijoittuu punaisen näkyvän valon alueelle, kun kiinteää jauhetta viritettiin 239–254 nm aallonpituuksilla. Ligandin rakenne ei ainakaan näillä komplekseilla vaikuttanut emission aallonpituuteen. 700 nm emission lisäksi emissiospektreissä on myös havaittavissa pienempi maksimi noin 820–830 nm aallonpituuksilla, joka sijoittuu infrapuna-alueelle. Emissioiden voimakkuudella oli pieniä eroja kompleksiyhdisteiden välillä, mutta mitään näistä emissioista ei voitu nähdä paljain silmin.

Valmistetulla Schiff-emäskompleksilla ei havaittu luminesenssia kiinteästä jauheesta mitattuna, mutta sen 20 μM CHCl_3 liuoksen voitiin havaita emittoivat luminesenssia 345 nm ja 570 nm aallonpituuksilla, kun viritys tehtiin 245 nm aallonpituudella. Nämäkin emissiot olivat heikkoja, joten niitä ei voitu havaita paljain silmin. Aminobisfenolaattokomplekseilla ei havaittu emissiota liuoksessa.

Lopputuloksena valmistettujen kompleksien voidaan todeta emittoivan käytetyillä menetelmillä heikkoa luminesenssia joko kiinteässä faasissa tai liuoksessa, joka voidaan havaita luminesenssia mittaavaa spektrofotometria käyttäen. Luminesenssin

ominaisuuksia ei tutkittu sen enempää, mutta emission voidaan olettaa olevan fosforesenssia tunnetun taustatiedon perusteella. Valmistettujen kompleksiyhdisteiden ligandeilla ei ole vastaavanlaisia energiaa luovuttavia ja vastaanottavia ryhmiä kuin tunnetuilla TADF-komplekseilla.

4 Materiaalit ja menetelmät

4.1 Lähtöaineet ja menetelmät

Kaikki synteeseissä käytetyt lähtöaineet ovat kaupallisesti saatavilla. Valmistettujen ligandien ^1H -NMR-spektrit on mitattu 500 MHz Bruker AVANCE-III NMR-spektrometrilla. Valmistettu lähtöaine $\text{WO}_2(\text{acac})_2$ volframikompleksisynteeseihin karakterisoitiin ATR-varustetulla Bruker Vertex 70 FTIR-spektrometrilla. Kompleksiyhdisteiden ^1H -NMR- ja IR-spektrit on mitattu samaisilla laitteilla, ja niiden UV/VIS absorptiot on myös mitattu yhdisteen liukoisuuden salliessa. Luminesenssimittaukset tehtiin Varian Cary Eclipse -spektrofotometrilla. Ligandi **H₂L₄** oli saatavilla valmiina.

4.2 Synteetit

Aminobisfenolit syntetisoitiin tunnetun Mannich-reaktion mukaan käyttäen lähtöaineina fenolia, primääristä amiinia ja paraformaldehydiä tai formaldehydin 37 % vesiliuosta. Iminobisfenolit syntetisoitiin fenolin aldehydijohdannaisen ja primäärisen diammiinin välisellä kondensaatioreaktiolla. Aminobisfenoli **H₂L₄** oli saatavilla valmiina, ja loput ligandiyhdisteet on syntetisoitu itse. **H₂L₂**:n synteessissä seurattiin tunnettua reaktiota, ja muiden ligandien kohdalla käytettiin samaa reaktiota eri reaktioolosuhteissa⁴¹. Schiff-ligandin synteessissä käytettiin toista tunnettua reaktiota⁷.

Volframikompleksiyhdisteet syntetisoitiin käyttämällä lähtöaineena itse syntetisoitua $\text{WO}_2(\text{acac})_2$:a ja kutakin ligandia. $\text{WO}_2(\text{acac})_2$:n synteessissä seurattiin tunnettua reaktiota hieman muunneltuna⁴². Kompleksit **L₁WO₂** – **L₃WO₂** ja **L₅WO₂** ovat syntetisoitu itse syntetisoiduista ligandeista ja kompleksin **L₄WO₂** ligandia oli valmistettu tutkimusryhmässä aikaisemmin.

4.2.1 Ligandisynteetit

H₂L₁. Formaldehydiliuos (50 mmol, 4,06 g) ja 2-(2-aminoetoksi)etanoli (25 mmol, 2,63 g) liuotettiin 25 ml metanoliin ja sekoitettiin vuorokauden ajan huoneenlämmössä.

Vuorokauden kuluttua reaktioliuokseen lisättiin 2-naftoli (50 mmol, 7,20 g) ja sekoittamista jatkettiin vielä kahden vuorokauden ajan. Sekoituksen jälkeen reaktioliuos haihdutettiin pyöröhaihduttimella, minkä jälkeen pulloon jäi ruskea öljymäinen faasi. Öljy liuotettiin pieneen määrään dietyylieetteriä, ja liuos vietiin pakkaseen. Vuorokauden kuluttua liuoksesta oli kiteytynyt reaktiotuotetta. Tuote eristettiin suodattamalla ja pestiin dietyylieetterillä. Saanto 36,5 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ 7,95 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz), 7,76 (d, 2H, $J = 7,9$ Hz), 7,69 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 7,34 (t, 2H, $J = 7,50$ Hz), 7,26 (t, 2H, $J = 7,50$ Hz), 7,07 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz), 4,20 (s, 4H), 3,65 (t, 2H, $J = 5,9$ Hz), 3,47 (t, 2H, $J = 5,6$ Hz), 3,36 (t, 2H, $J = 5,3$ Hz), 2,77 (t, 2H, $J = 5,9$ Hz).

H₂L₂. Synteesissä seurattiin julkaistua menetelmää⁴¹. 2-naftoli (50 mmol, 7,20 g), formaldehydiliuos (50 mmol, 4,06 g) ja 2-aminoetanoli (25 mmol, 1,53 g) liuotettiin 25 ml metanoliin ja sekoitettiin kahden vuorokauden ajan huoneenlämmössä. Sekoituksen lopulta reaktioliuoksesta oli saostunut haluttu tuote valkoisena sakkana. Tuote eristettiin suodattamalla ja se pestiin metanolilla. Saanto 75,7 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ 10,67 (s, 2H), 7,96 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz), 7,76 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz), 7,70 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz), 7,36 (dt, 2H, $J = 7,5$ Hz, 1,2 Hz), 7,27 (dt, 2H, $J = 7,5$ Hz, 0,6 Hz), 7,08 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 4,22 (s, 4H), 3,67 (t, 2H, $J = 6,4$ Hz), 2,71 (t, 2H, $J = 6,4$ Hz).

H₂L₃. 2-fenyylifenoli (20 mmol, 3,40 g), formaldehydiliuos (60 mmol, 4,87 g) ja N,N-dimetyylietyleenidiamiini (10 mmol, 0,88 g) liuotettiin 25 ml metanoliin ja sekoitettiin huoneenlämmössä neljän vuorokauden ajan. Haluttu tuote saostui liuoksesta ja eristettiin suodattamalla ja pesemällä sitä metanolilla. Saanto 38,5 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ 10,38 (s, 2H), 7,52 (d, 4H, $J = 7,6$ Hz), 7,38 (t, 4H, $J = 7,6$ Hz), 7,23 (t, 2H, $J = 7,4$ Hz), 7,15 (dd, 4H, $J = 10,4$ Hz, 7,6 Hz), 6,84 (t, 2H, $J = 7,4$ Hz), 3,73 (s, 4H), 2,62 (dd, 4H, $J = 6,2$ Hz, 4,6 Hz), 2,18 (s, 6H).

H₂L₅. 2-hydroksi-1-naftaldehydi (10 mmol, 1,72 g) ja 2,2-dimetyyli-1,3-propaanidiamiini (5 mmol, 0,51 g) liuotettiin 50 ml etanoliin. Liuosta sekoitettiin 55 °C:ssa kunnes aldehydiä ei enää ollut havaittavissa TLC:llä. Jäähdytynyt liuos vietiin yön yli pakkaseen, ja seuraavana päivänä astiaan muodostuneet keltainen liuosfaasi ja ruskea öljyfaasi ertotettiin toisistaan dekantoinnalla. Liuosfaasi konsentroidiin haihduttamalla liuotinta pyöröhaihduttimella, kunnes keltainen reaktiotuote saostui liuoksesta. Saanto 47,9 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 15,02 (s, 2H), 8,88 (d, 2H, $J = 6,6$ Hz), 7,86 (d, 2H, $J = 8,4$ Hz),

7,76 (d, 2H, $J = 9,2$ Hz), 7,66 (dd, 2H, $J = 8,0$ Hz, $1,0$ Hz), 7,36 (dt, 2H, $J = 7,7$ Hz, $1,4$ Hz), 7,26 (dt, 2H, $J = 7,5$ Hz, $1,0$ Hz), 7,04 (d, 2H, $J = 9,2$ Hz), 3,59 (d, 4H, $J = 3,3$ Hz), 1,22 (s, 6H).

4.2.2 Kompleksisynteesit

WO₂(acac)₂. WO₂Cl₂ (8,72 mmol, 2,50 g) suspendoitiin 20 ml asetyyliasetoniin ja 50 ml kuivaan tolueeniin typpikaasussa. Reaktioseosta refluksoitiin yön yli, ja seuraavana päivänä tumma seos suodatettiin kuumana. Saatu suodos konsentroitiin pyöröhaihduttimella pienentämällä tilavuus noin puoleen, minkä jälkeen liuosta pidettiin pakastimessa yön yli. Muodostunut vaalean kellertävä reaktiotuote suodatettiin ja pestiin heksaanilla. Saatu suodos pidettiin pakastimessa yön yli, minkä jälkeen tuotetta oli saostunut lisää. Saostusta, suodatusta ja suodoksen konsentroidintia jatkettiin, kunnes tuotetta ei enää saostunut. Kokonaissaanto 63,7 %. IR (ATR, cm⁻¹): 1585 (vs C=O), 1508 (vs C=C), 952 (vs W=O), 908 (vs W=O).

L₁WO₂. Ligandi H₂L₁ (1,0 mmol, 0,417 g) ja WO₂(acac)₂ suspendoitiin suljetussa koeputkessa reaktioliuokseen, joka koostui 1 ml DMSO:sta ja 3 ml tolueenista. Reaktioliuosta sekoitettiin 100 °C:ssa yön yli. Putkeen muodostunut sakka suodatettiin ja pestiin tolueenilla. Saanto 61,8 %. Yhdisteen heikon liukoisuuden vuoksi karakterisointi oli mahdollista vain IR-spektroskopiolla, eikä tarkempaa yhdisteen karakterisointia voitu tehdä NMR:llä. IR (ATR, cm⁻¹): 931 (vs W=O), 910 (vs W=O).

L₂WO₂. Ligandi H₂L₂ (0,50 mmol, 0,187 g) ja WO₂(acac)₂ (0,50 mmol, 0,207 g) liuotettiin noin 13 ml metanoliin ja sekoitettiin 150 °C:ssa yön yli. Muodostunut sakka suodatettiin ja pestiin metanolilla. Saanto 34,0 %. IR (ATR, cm⁻¹): 952 (vs W=O), 931 (vs W=O). UV/VIS: max 280 nm, 340 nm, 375 nm. ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 8,21 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz), 7,92 (t, 4H, $J = 9,2$ Hz), 7,63 (t, 2H, $J = 7,5$ Hz), 7,42 (t, 2H, $J = 7,5$ Hz), 7,17 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 4,82 (d, 2H, $J = 14,6$ Hz), 4,67 (t, 2H, $J = 5,7$ Hz), 4,35 (d, 2H, $J = 14,4$ Hz), 3,03 (t, 2H, $J = 5,9$ Hz).

L₃WO₂. Ligandi H₂L₃ (0,61 mmol, 0,238 g) ja WO₂(acac)₂ (0,61 mmol, 0,250 g) liuotettiin koeputkessa 1 ml kloroformiin ja 3 ml tolueeniin, ja sekoitettiin yön yli 100 °C:ssa. Muodostunut keltainen sakka suodatettiin ja pestiin tolueenilla ja metanolilla. Saanto 74,3 %. IR (ATR, cm⁻¹): 949 (vs W=O), 902 (vs W=O). UV/VIS: max 225 nm, 250 nm, 295

nm. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 7,64 (d, 4H, $J = 7,2$ Hz), 7,40 (m, 6H), 7,30 (m, 4H), 7,00 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz), 4,40 (d, 2H, $J = 14,4$ Hz), 4,27 (d, 2H, $J = 14,4$ Hz), 2,86 (t, 2H), 2,77 (t, 2H), 2,41 (s, 6H).

L₄WO₂. Ligandi H_2L_4 (0,50 mmol, 0,226 g) ja $\text{WO}_2(\text{acac})_2$ (0,50 mmol, 0,207 g) sekoitettiin 4 ml metanoliin ja 4 ml kloroformiin ja sekoitettiin 70 °C:ssa yön yli suljetussa koeputkessa. Muodostunut sakka suodatettiin ja pestiin metanolilla ja kloroformilla. Suodos haihdutettiin kuiviin, mistä saatu sakka suspendoitiin kloroformiin, suodatettiin ja pestiin samoilla liuottimilla. Saanto 73,0 %. IR (ATR, cm^{-1}): 937 (vs W=O), 902 (vs W=O). UV/VIS: max 225 nm, 245 nm, 290 nm. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 7,59 (d, 4H, $J = 7,7$ Hz), 7,41 (t, 6H, $J = 7,5$ Hz), 7,32 (d, 2H, $J = 7,4$ Hz), 7,14 (d, 2H, $J = 7,3$ Hz), 6,99 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz), 4,65 (d, 2H, $J = 14,4$ Hz), 3,83 (d, 2H, $J = 14,7$ Hz), 3,18 (s, 4H).

L₅WO₂. Ligandi H_2L_5 (0,60 mmol, 0,239 g) ja $\text{WO}_2(\text{acac})_2$ (0,60 mmol, 0,248 g) suspendoitiin suljetussa koeputkessa 8 ml tolueeniin ja sekoitettiin 100 °C:ssa yön yli. Muodostunut keltainen sakka suodatettiin. Saanto 83,5 %. IR (ATR, cm^{-1}): 925 (vs W=O), 885 (vs W=O). UV/Vis: max 245 nm, 330 nm, 425 nm. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ 8,81 (s, 1H), 8,70 (s, 1H), 8,04 (dd, 2H, $J = 17,0$ Hz, 8,9 Hz), 7,90 (d, 1H, $J = 8,3$ Hz), 7,81 (d, 1H, $J = 8,3$ Hz), 7,75 (d, 1H, $J = 9,3$ Hz), 7,67 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz), 7,61 (dt, 1H, $J = 7,7$ Hz, 1,3 Hz), 7,55 (dt, 1H, $J = 7,7$ Hz, 1,1 Hz), 7,47 (dt, 1H, $J = 7,5$ Hz, 0,8 Hz), 7,35 (m, 2H), 6,59 (d, 1H, $J = 9,2$ Hz), 4,96 (d, 1H, $J = 11,2$ Hz), 4,75 (d, 1H, $J = 12,5$ Hz), 3,91 (d, 1H, $J = 11,4$ Hz), 3,53 (d, 1H, $J = 12,5$ Hz), 1,23 (s, 3H), 0,77 (s, 3H).

5 Viitteet

- 1 K. Yeung, W. To, C. Sun, G. Cheng, C. Ma, G. So, M. Tong, C. Yang and C. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 133–137.
- 2 S. Zou, Y. Shen, F. Xie, J. Chen and Y. Li, *Mater. Chem. Front.*, 2020, **4**, 788–820.
- 3 T. Xu, J. Zhou, C. Huang, L. Zhang, M. Fung, I. Murtaza, H. Meng and L. Liao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 10955–10962.
- 4 T. Shimizu and H. Fukagawa, 2018, 3–12.

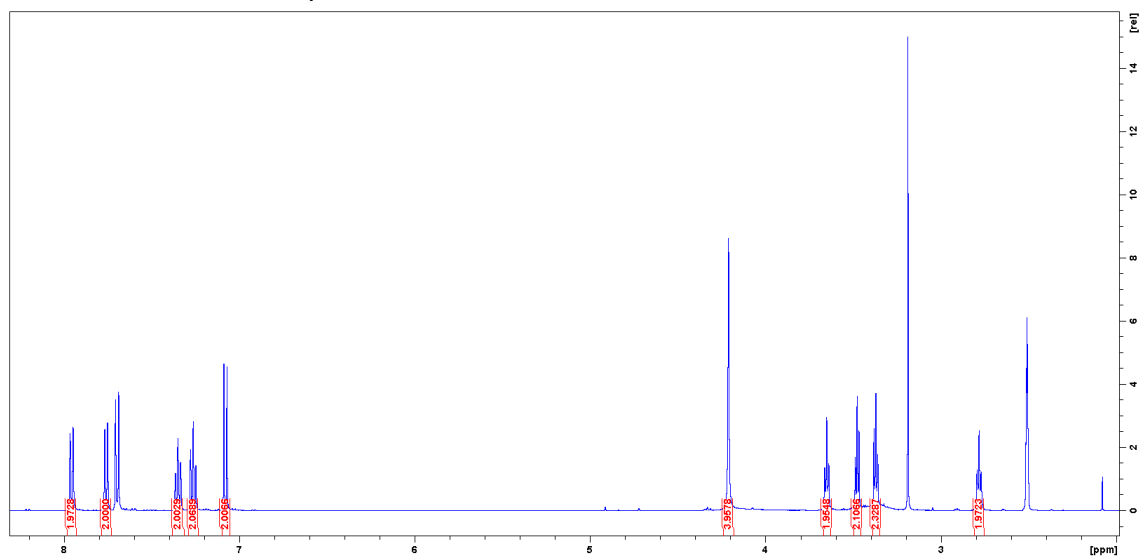
- 5 S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-razzaq, H. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4304–4312.
- 6 H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck and T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 2622–2652.
- 7 K. Chan, T. Lam, D. Yu, L. Du, D. L. Phillips, C. Kwong, G. So, M. Tong, G. Cheng and C. Che, *Angew. Chem.*, 2019, **131**, 15038–15042.
- 8 S. E. Braslavsky, *Pure Appl. Chem.*, 2007, **79**, 293–465.
- 9 Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen and C. Zheng, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 7931–7958.
- 10 W. To, G. Cheng, G. S. M. Tong, D. Zhou and C. Che, *Front. Chem.*, 2020, **8**, 1–7.
- 11 H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura and C. Adachi, *Nature*, 2012, **492**, 234–238.
- 12 L. Bergmann, D. M. Zink, T. Baumann, D. Volz and S. Bräse, *Top Curr Chem*, , DOI:10.1007/s41061-016-0022-6.
- 13 C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **51**, 913.
- 14 J.-H. Lee, C.-H. Chen, P.-H. Lee, H.-Y. Lin, M. Leung, T.-L. Chiu and C.-F. Lin, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 5874–5888.
- 15 J. Liao, Y. Chi, C. Yeh, H. Kao and C. Chang, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 4910–4920.
- 16 A. J. Huckaba and M. K. Nazeeruddin, *Comments Inorg. Chem.*, 2017, **37**, 117–145.
- 17 K. Li, G. So, M. Tong, Q. Wan, G. Cheng, W. Tong, W. Ang, W. Kwong and C. Che, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 1653–1673.
- 18 M. T. A. K. Chan and M. C. V. W. Yam, *Top. Curr. Chem.*, 2016, **374**, 1–43.
- 19 B. Y. Tung, S. Lee, Y. Chi, L. Chen, C. Shu, F. Wu and G. Lee, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 1059–1064.
- 20 T. Yu, D. P. Tsang, V. K. Au, W. H. Lam, M. Chan and V. W. Yam, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 13418–13427.

- 21 C. B. Murphy, Y. Zhang, T. Troxler, V. Ferry, J. J. Martin and W. E. Jones, *J. Phys. Chem.*, 2004, **108**, 1537–1543.
- 22 A. Olesund, V. Gray, J. Mårtensson and B. Albinsson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 5745–5754.
- 23 T. N. Singh-rachford and F. N. Castellano, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 2560–2573.
- 24 S. S. Swayamprabha, D. K. Dubey, Shahnawaz, R. A. K. Yadav, M. R. Nagar, A. Sharma, F.-C. Tung and J.-H. Jou, *Adv. Sci.*, 2021, **8**, 1–29.
- 25 B. Valeur and M. N. Berberan-santos, *J. Chem. Educ.*, 2011, **88**, 731–738.
- 26 M. A. Baldo, S. Lamansky and P. E. Burrows, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **75**, 4.
- 27 C. Adachi, M. A. Baldo and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**, 1622.
- 28 K. Liao, C. Hsu, Y. Chi, M. Hsu, S. Wu, C. Chang, S. Liu, G. Lee, P. Chou, Y. Hu and N. Robertson, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 4029–4038.
- 29 T. Matsushita, T. Asada and S. Koseki, *J. Phys. Chem.*, 2007, **111**, 6897–6903.
- 30 S. Majumdar, H. S. Majumdar and R. Osterbacka, *Compr. Nanosci. Technol.*, 2011, **1**, 109–142.
- 31 S. Shi, M. C. Jung, C. Coburn, A. Tadle, D. S. M. R, P. I. Djurovich, S. R. Forrest and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 3576–3588.
- 32 M. Z. Sha, F. Suleymanova, R. Czerwieniec and H. Yersin, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 1708–1715.
- 33 D. Di, A. S. Romanov, L. Yang, J. M. Richter, J. P. H. Rivett, S. Jones, T. H. Thomas, M. A. Jalebi, R. H. Friend, M. Linnolahti, M. Bochmann and D. Credgington, *Science (80-.)*, 2017, **356**, 159–163.
- 34 K. Hossain, J. A. Schachner, M. Haukka, A. Lehtonen, N. C. Mösch-zanetti and E. Nordlander, *Polyhedron*, 2017, **134**, 275–281.
- 35 W. A. Herrmann, J. J. Haider, G. M. Lobmaier and M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **603**, 69–79.

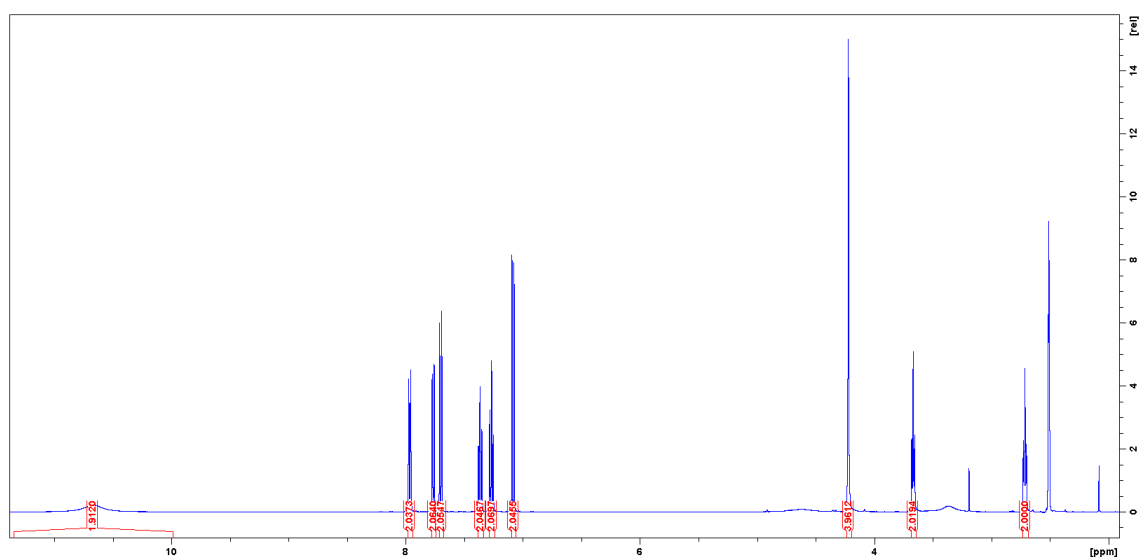
- 36 Y. Yamazaki, H. Takeda and O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol.*, 2015, **25**, 106–137.
- 37 P. Boden, P. Di Martino-fumo, T. Bens, S. Steiger, U. Albold, G. Niedner-Schatteburf, M. Gerhards and B. Sarkar, *Chem. Eur. J.*, 2021, **27**, 12959–12964.
- 38 W. Sattler, L. M. Henling, J. R. Winkler and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 1198–1205.
- 39 C. Cavedon, P. H. Seeberger and B. Pieber, *Eur. J. Org. Chem.*, 2019, 1379–1392.
- 40 J. M. R. Narayanam and C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 102–113.
- 41 M. Wyskocka, M. Jarosz and L. Oczek, *Arab. J. Chem.*, 2019, **12**, 1424–1435.
- 42 M. R. Maurya, S. K. Maurya, N. Kumar and P. Gupta, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2021, **2021**, 2724–2738.
- 43 J. A. Schachner, N. C. Mösch-zanetti, A. Peuronen and A. Lehtonen, *Polyhedron*, 2017, **134**, 73–78.
- 44 A. Peuronen, R. Sillanpää and A. Lehtonen, *ChemistrySelect*, 2018, **3**, 3814–3818.
- 45 S. M. Borisov, *Quenched-phosphorescence Detect. Mol. Oxyg. Appl. Life Sci.*, 2018, 1–18.

6 Liitteet

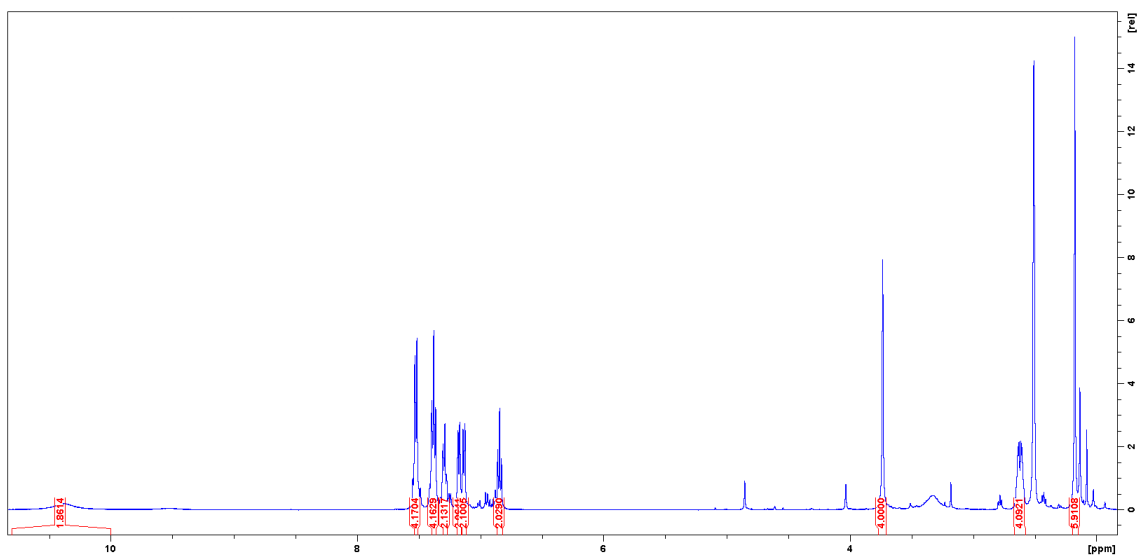
Liite 1 – H₂L₁ ¹H-NMR-spektri



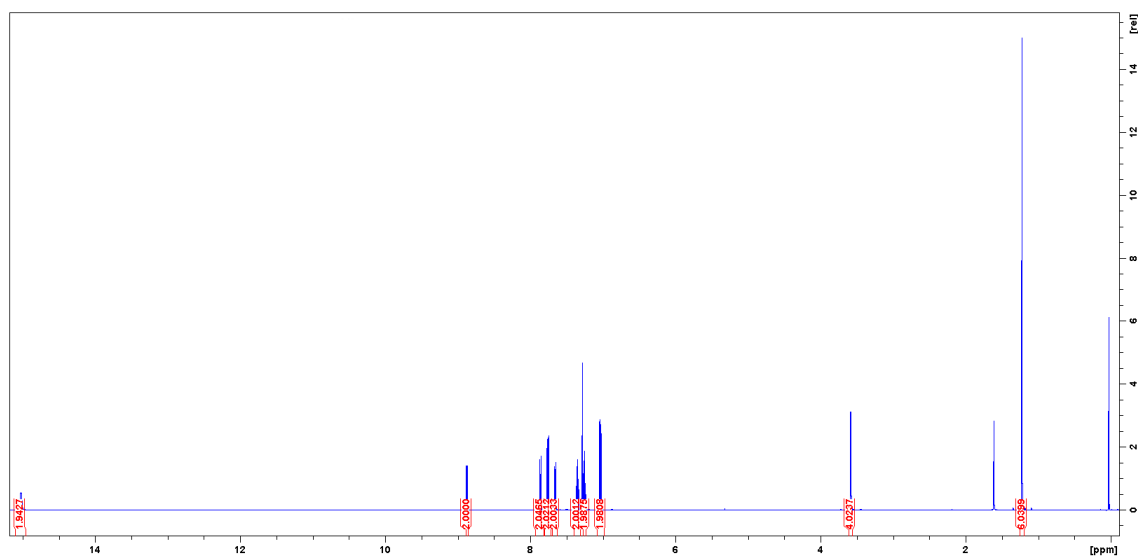
Liite 2 – H₂L₂ ¹H-NMR-spektri



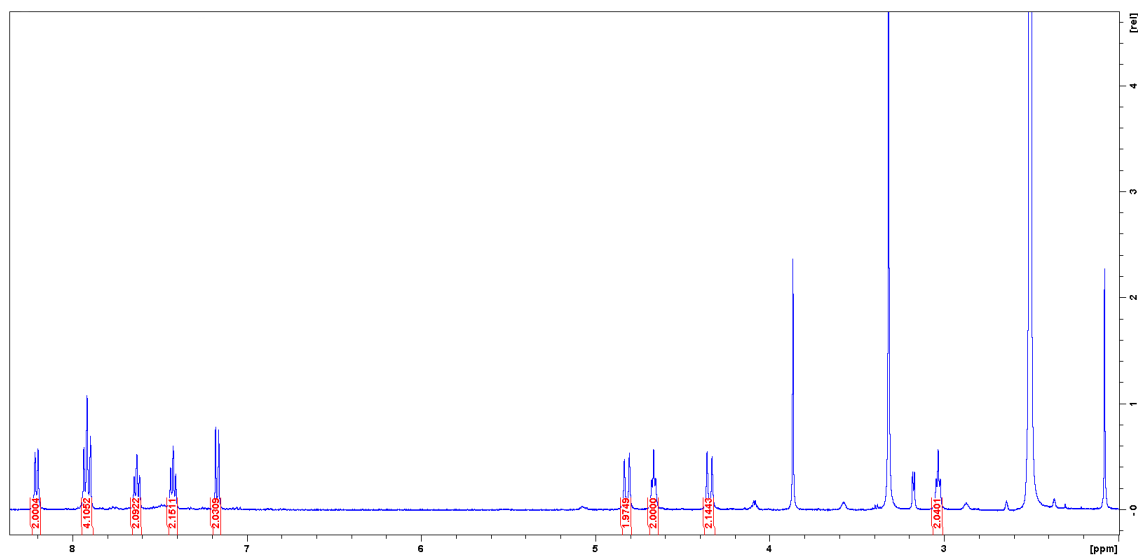
Liite 3 – H₂L₃ ¹H-NMR-spektri



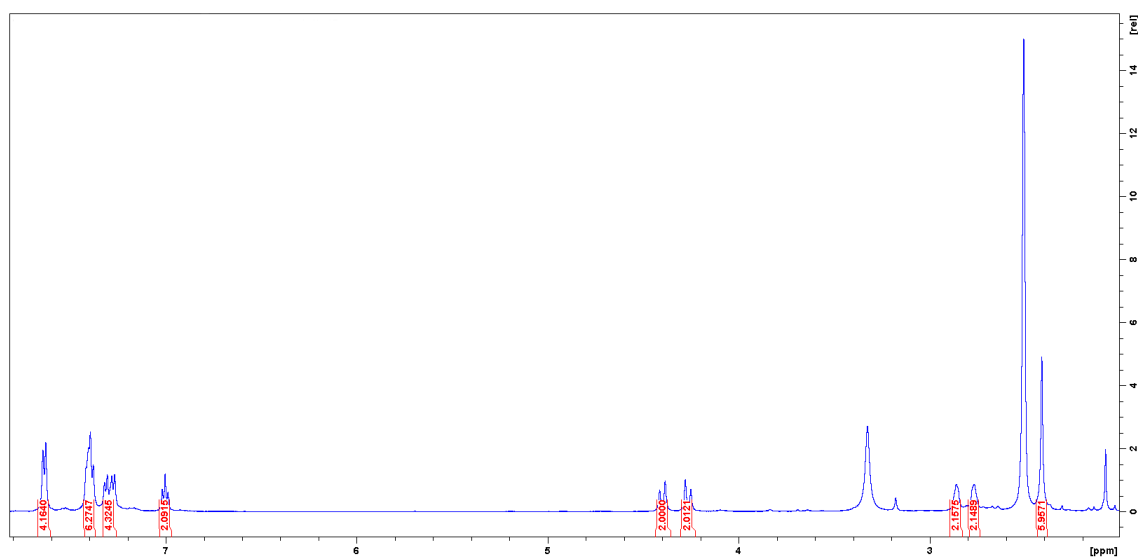
Liite 4 – H₂L₅ ¹H-NMR-spektri



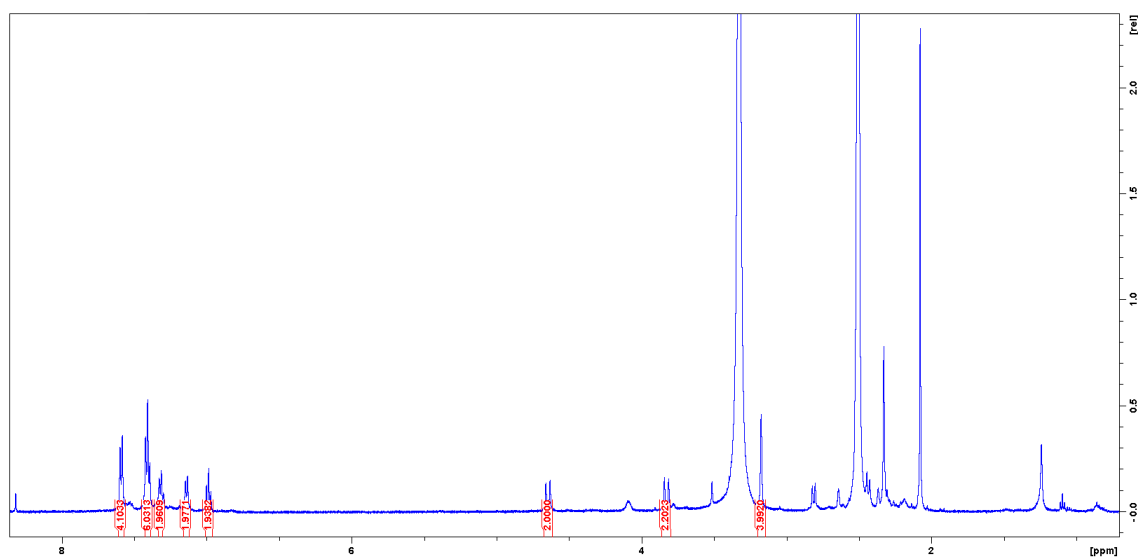
Liite 5 – L₂WO₂ ¹H-NMR-spektri



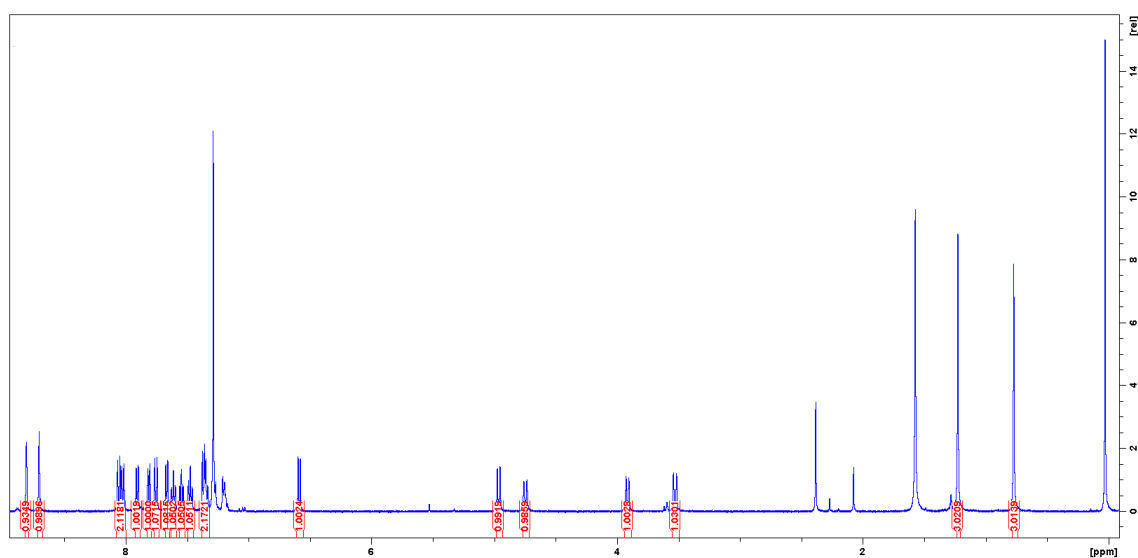
Liite 6 – L_3WO_2 ^1H -NMR-spektri



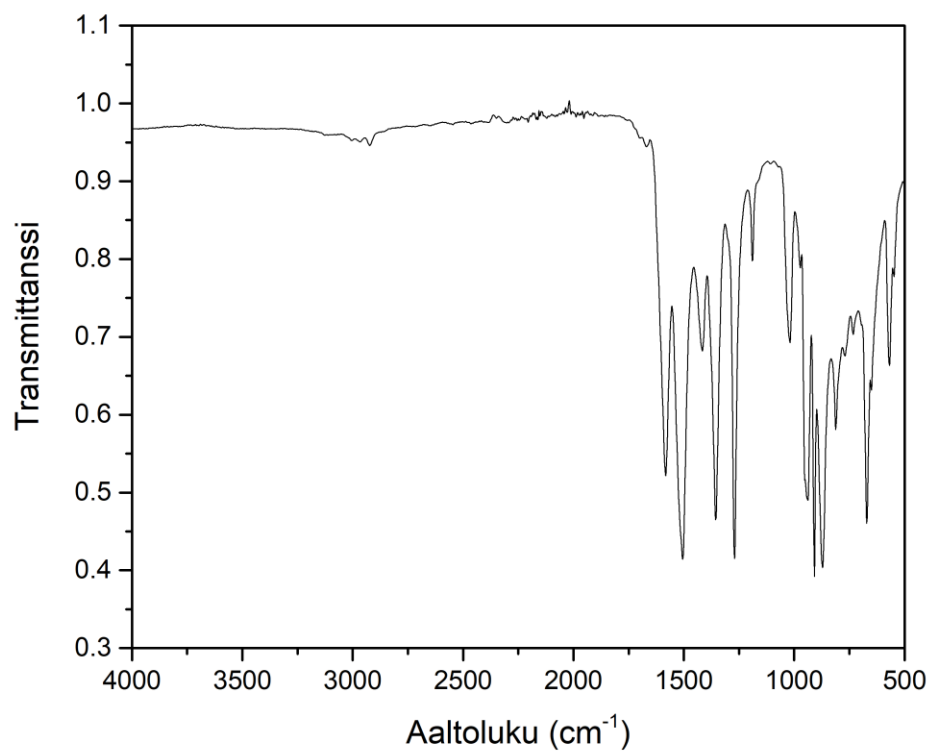
Liite 7 – L_4WO_2 ^1H -NMR-spektri



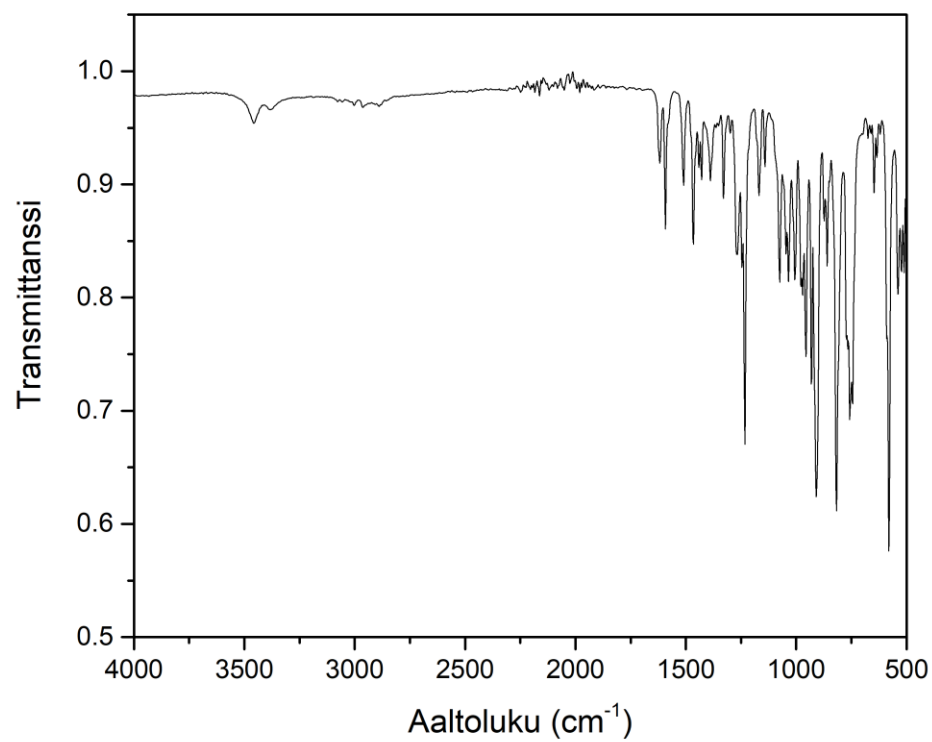
Liite 8 – L_5WO_2 ^1H -NMR-spektri



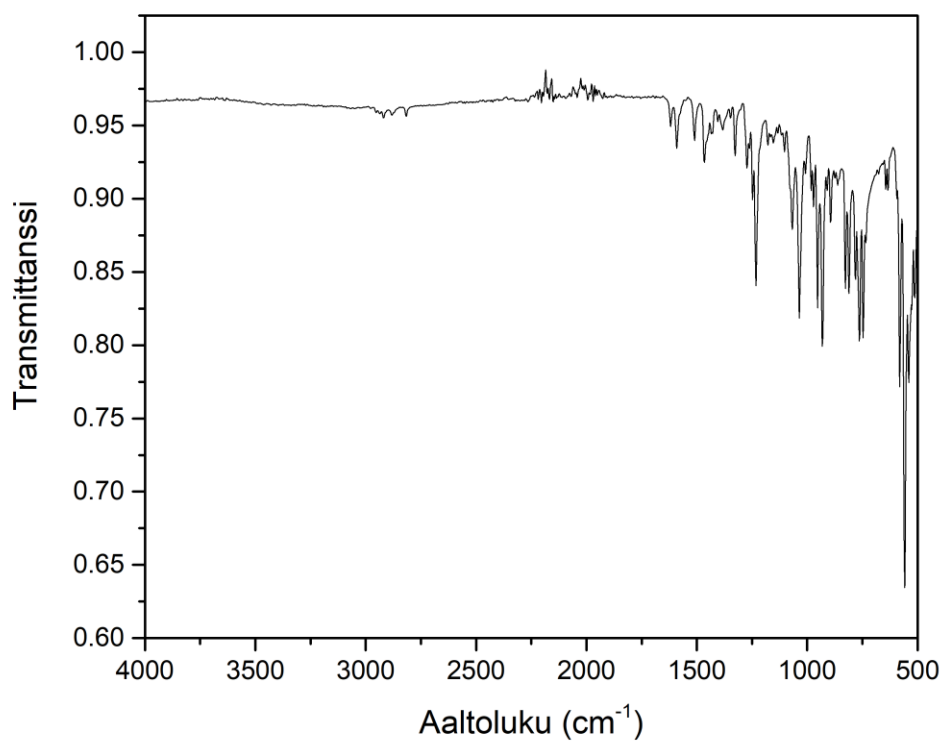
Liite 9 – $\text{WO}_2(\text{acac})_2$ IR-spektri



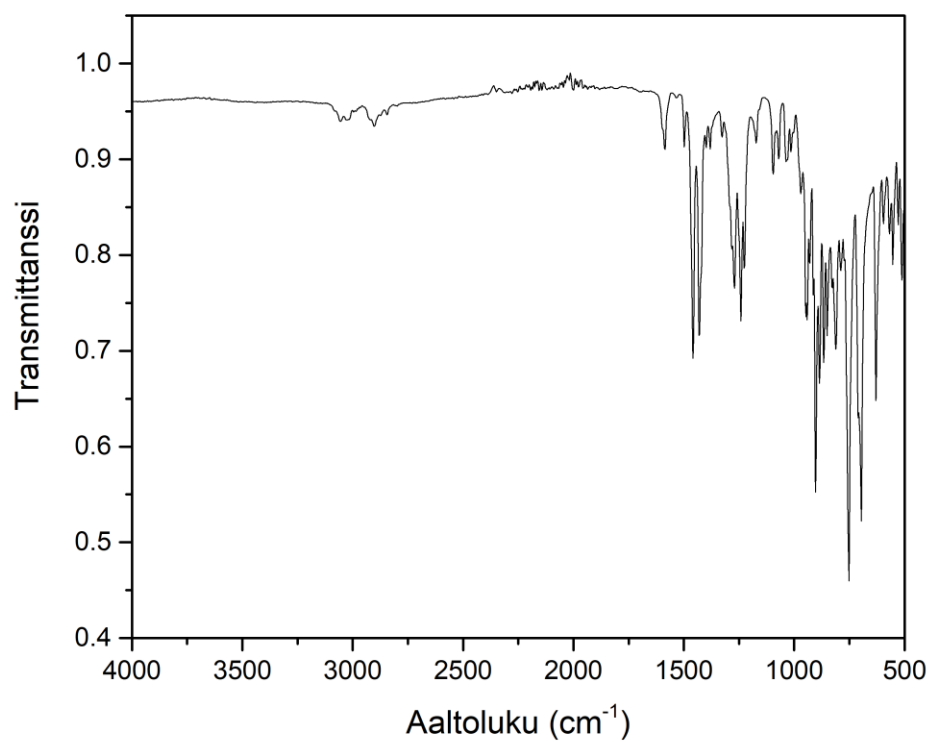
Liite 10 – L_1WO_2 IR-spektri



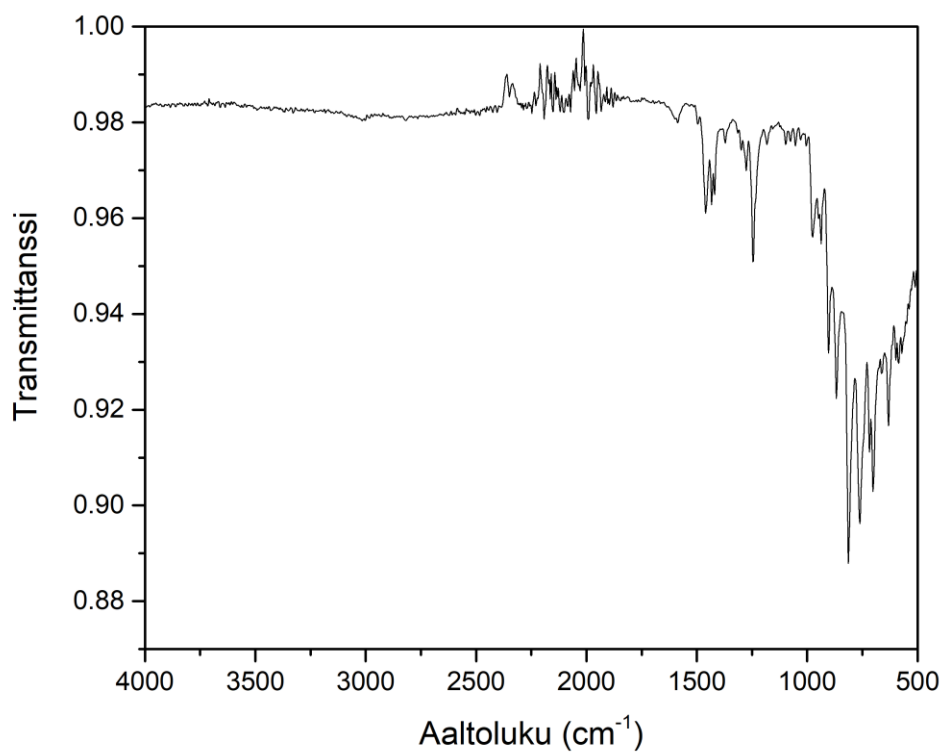
Liite 11 – L_2WO_2 IR-spektri



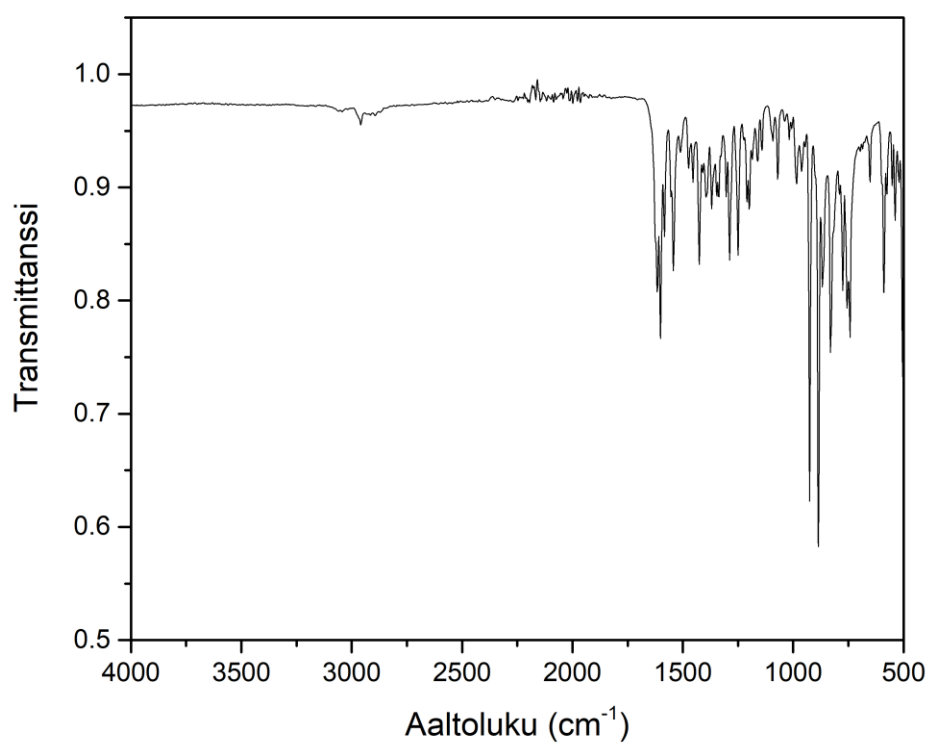
Liite 12 – L_3WO_2 IR-spektri



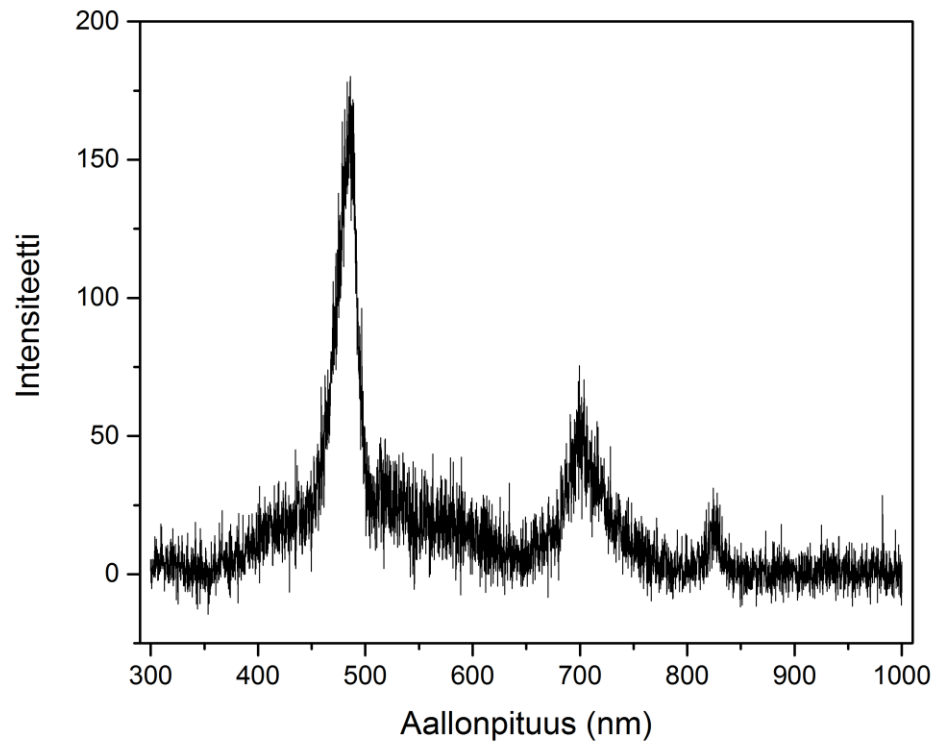
Liite 13 – L_4WO_2 IR-spektri



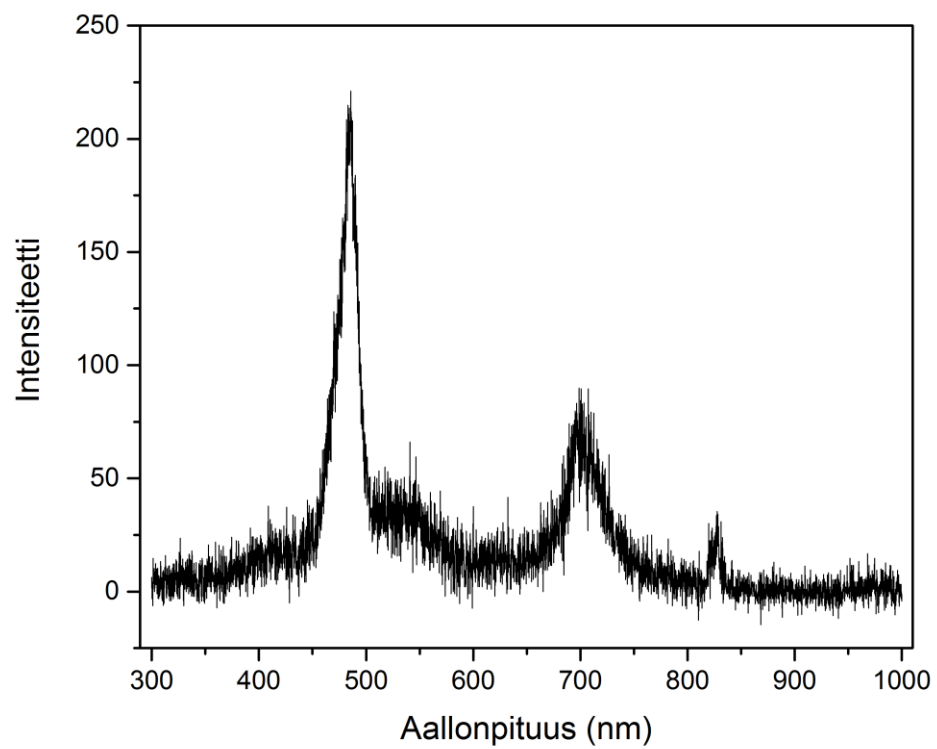
Liite 14 – L_5WO_2 IR-spektri



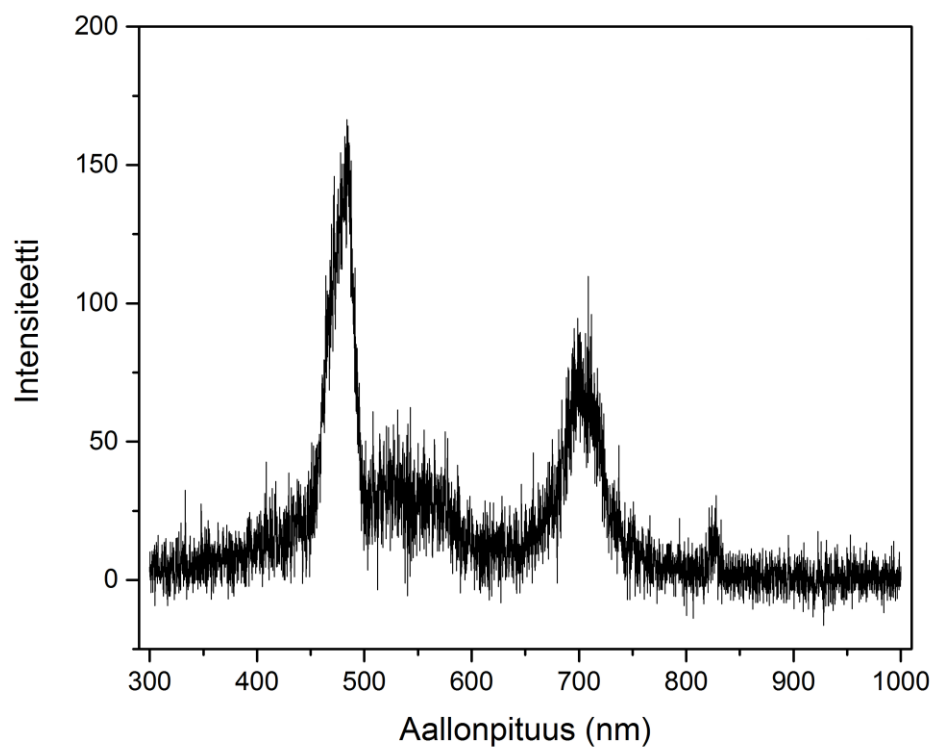
Liite 15 – LiWO_2 emissiospektri kiinteästä näytteestä



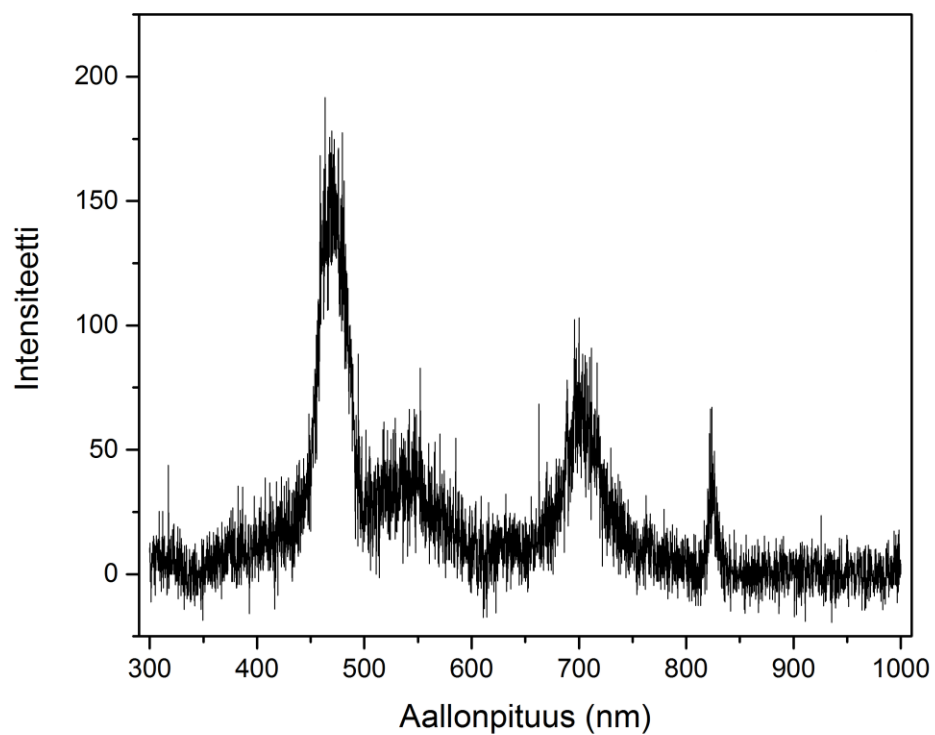
Liite 16 – Li_2WO_4 emissiospektri kiinteästä näytteestä



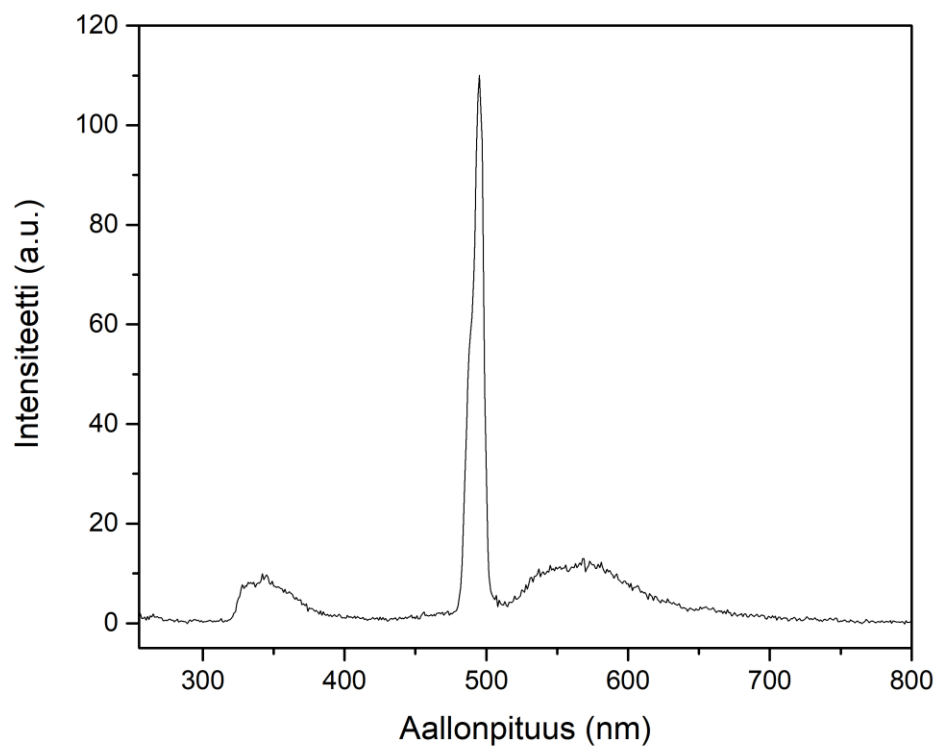
Liite 17 – L_3WO_2 emissiospektri kiinteästä näytteestä



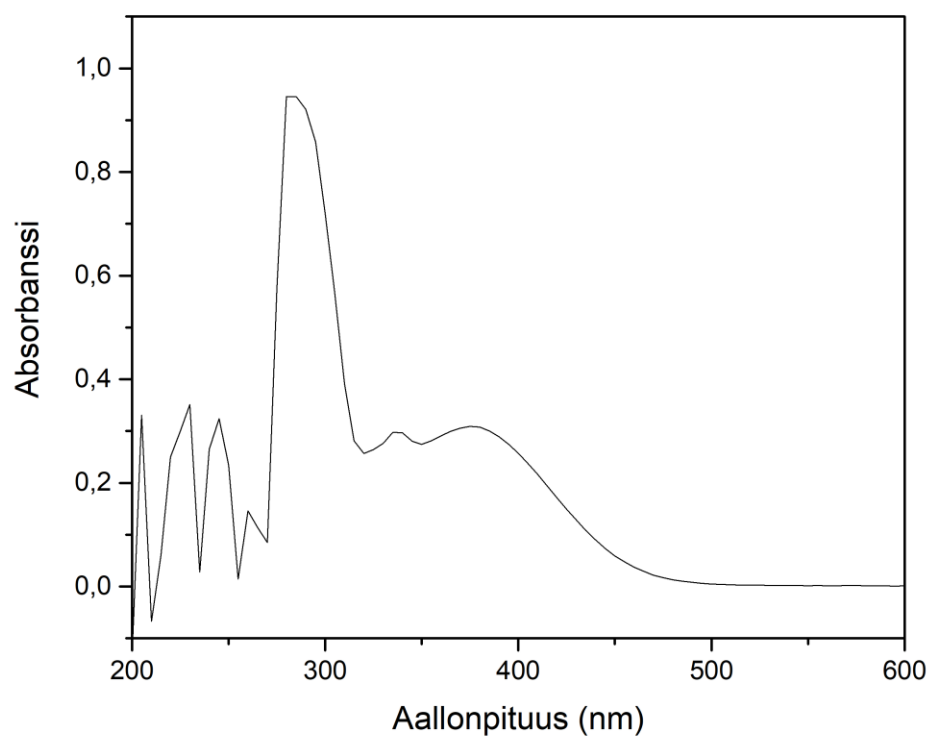
Liite 18 – L_4WO_2 emissiospektri kiinteästä näytteestä



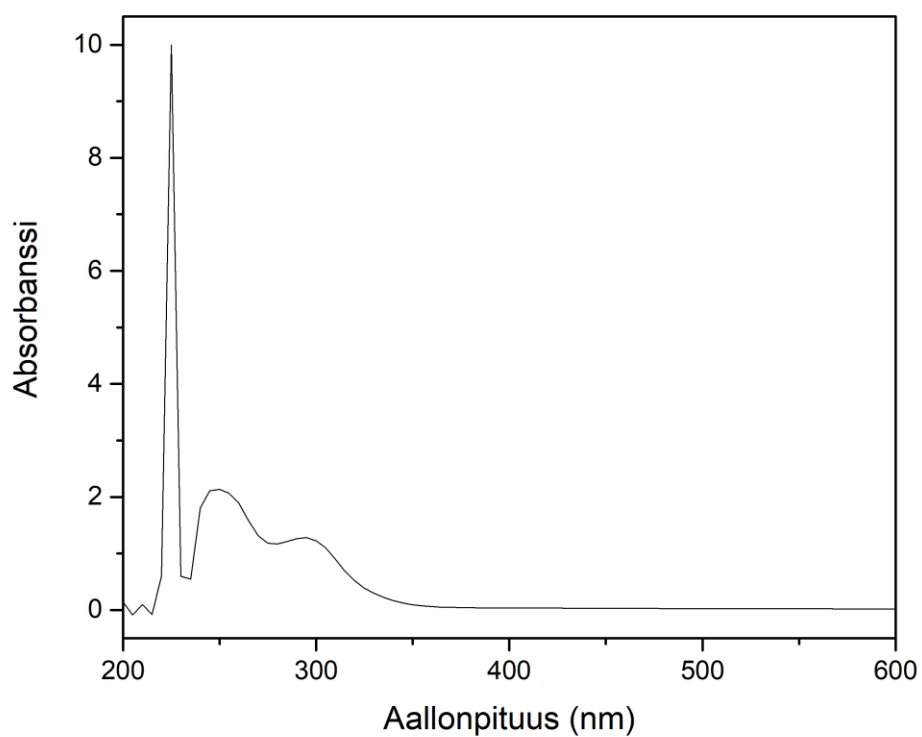
Liite 19 – L_5WO_2 emissiospektri 20 μM CHCl_3 -liuosnäytteestä



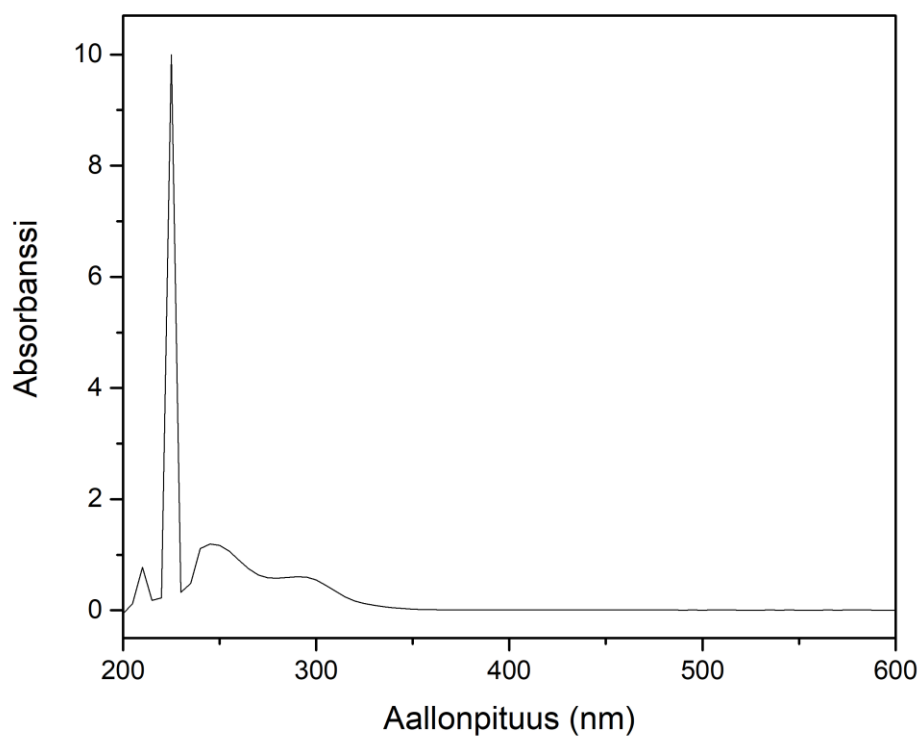
Liite 20 – L_2WO_2 UV/VIS-absorptiospektri CHCl_3 -liuoksesta



Liite 21 – L_3WO_2 UV/VIS-absorptiospektri CHCl_3 -liuoksesta



Liite 22 – L_4WO_2 UV/VIS-absorptiospektri CHCl_3 -liuoksesta



Liite 23 – L_5WO_2 UV/VIS-absorptiospektri CHCl_3 -liuoksesta

